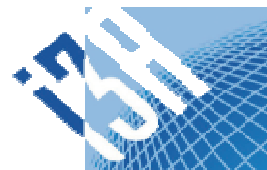




Escuela de  
Ingeniería y Arquitectura  
**Universidad Zaragoza**



Ingeniería Química

# Estudio preliminar de la producción de hidrógeno a partir de biogás en reactor de lecho fijo

Proyecto Fin de Carrera

Autor: Jorge Berenguer Bellido

Director: Dr. D. José Ángel Peña Llorente



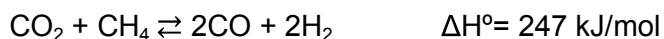
Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente  
Escuela de Ingeniería y Arquitectura (Universidad de Zaragoza)  
Curso 2011/2012  
Noviembre de 2011

## RESUMEN

---

Este proyecto fin de carrera se circunscribe al ámbito de la creciente preocupación por la búsqueda de energías alternativas, poca o nada contaminante para el medio ambiente.

Un aspecto que ha acaparado el interés de la investigación en los últimos años, ha sido el de aprovechar el gas procedente de la fermentación anaeróbica de residuos sólidos urbanos (RSU), residuos de granja, residuos de estaciones depuradoras, etc. Este gas, más conocido como “biogás”, puede contener hasta un 70% de metano y un 30% de dióxido de carbono (junto a otros componentes en menor cuantía). En la actualidad, la mayor parte de las plantas de procesado de RSU están aprovechando su poder calorífico para generar energía eléctrica mediante un motor de combustión interna o una turbina de vapor para cogeneración. Puesto que su poder calorífico es bajo, debido a la alta proporción de CO<sub>2</sub>, se ha creído conveniente plantear la posibilidad de obtener una corriente de gas de síntesis (mezcla de CO e H<sub>2</sub>) mediante el proceso conocido como “reformado seco de metano”, que sea aprovechable, bien como materia prima para la producción de alcanos (proceso *Fischer-Tropsch*), o bien para producir hidrógeno que pueda ser utilizado en pilas combustible, para la consiguiente generación de energía eléctrica. La mencionada reacción de reformado seco de metano queda descrita por la siguiente reacción:



El planteamiento del PFC incluye un estudio de las condiciones de operación en un reactor de lecho fijo en el que se utilizan sólidos con marcado carácter REDOX (NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), actuando el primero como catalizador en la reacción de reformado seco, y el segundo como “almacenador” del hidrógeno en forma de metal reducido (Fe<sup>0</sup>). Para ello, los sólidos han sido sintetizados en laboratorio y caracterizados mediante técnicas convencionales (XRD, BET y Termogravimetría).

Se han analizado los efectos producidos por la variación de la temperatura, así como por los cambios en las proporciones de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> en la alimentación. Del mismo modo, se ha analizado el fenómeno de la desactivación del sólido, y la dependencia de la reacción ante cambios en la atmósfera reactiva, intentando buscar las condiciones de operación óptimas.

El PFC incluye también una revisión bibliográfica del “estado de la técnica” acerca de la producción de H<sub>2</sub> a partir de biogás, y de campos afines como el “*Steam-Iron*”, “*Chemical Looping*” y “Reformado con vapor de metano”.

## Tabla de contenidos

<b>1. Introducción</b>	
1.1. Crisis energética.....	1
1.2. Crisis medio ambiental.....	1
1.3. Fuentes energéticas sostenibles.....	2
1.3.1. <i>El biogás en España</i> .....	2
1.3.2. <i>Residuos sólidos urbanos, ganaderos y lodos de depuradoras</i> .....	3
1.4. Hidrógeno como vector energético.....	3
1.4.1. <i>Pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC)</i> .....	4
1.4.2. <i>Reformado con vapor de agua</i> .....	5
1.4.3. <i>Proceso “Steam-Iron”</i> .....	6
1.4.4. <i>Hidrógeno solar</i> .....	6
1.4.5. <i>Chemical Looping Hydrogen Generation (CLHG)</i> .....	6
<b>2. Sistema experimental</b>	
2.1. Descripción experimental.....	8
2.1.1. <i>Alimentación de reactivos</i> .....	8
2.1.2. <i>Bomba HPLC</i> .....	9
2.1.3. <i>Reactor</i> .....	9
2.1.4. <i>Horno</i> .....	10
2.1.5. <i>Trampa fría</i> .....	10
2.1.6. <i>Cromatógrafo de gases</i> .....	11
2.2. Sólidos.....	11
2.2.1. <i>Preparación de sólidos</i> .....	12
2.2.2. <i>Caracterización. XRD y BET</i> .....	12
2.3. Termobalanza.....	14
2.4. Curvas de equilibrio.....	16
2.5. Condiciones para régimen cinético en el reactor.....	17
2.5.1. <i>Efectos de la variación del caudal sobre la difusión externa</i> .....	17
2.5.2. <i>Efecto del tamaño de partícula sobre la difusión interna</i> .....	18
2.6. Determinación del tiempo de retardo del sistema.....	20
<b>3. Resultados</b>	
3.1. Resultado de la reacción en condiciones estándar.....	23
3.2. Comportamiento del lecho sometido a una rampa de temperatura.....	25
3.3. Efecto de la temperatura de reacción.....	26
3.4. Efecto de la proporción de especies metálicas en el sólido.....	29
3.5. Efecto de la presión parcial de CO <sub>2</sub> en la alimentación.....	33
3.6. Estudio de la desactivación del catalizador.....	34
3.7. Efecto de la reducción previa con H <sub>2</sub> sobre el reformado seco.....	35
3.8. Efecto oxidante del CO <sub>2</sub> sobre las especies metálicas.....	37
3.9. Efecto de producción de H <sub>2</sub> por descomposición térmica del CH <sub>4</sub> .....	39
<b>4. Conclusiones</b> .....	41
<b>5. Bibliografía</b> .....	43
<b>6. Anexos</b>	
<b>Anexo A.</b> Caudal suministrado por los medidores de flujo.....	46
<b>Anexo B.</b> Caudal volumétrico normal.....	47
<b>Anexo C.</b> Cálculo de los parámetros presentados en las figuras a modo de resultados.....	48
<b>Anexo D.</b> Desarrollo de un método cromatográfico adecuado.....	53
<b>Anexo E.</b> Análisis de XRD.....	58

<b>Anexo F.</b> Variación peso de óxidos metálicos en termobalanza.....	59
<b>Anexo G.</b> Cálculos relativos en la comparativa equimolar entre el sólido preparado mediante coprecipitación y mezcla mecánica.....	61
<b>Anexo H.</b> Metales que puedan sufrir oxidación mediante CO <sub>2</sub> . ....	62
<b>Anexo I.</b> Solución a la pérdida de volumen al retirar H <sub>2</sub> O en la trampa fría. ....	64
<b>Anexo J.</b> Método de citratos para la obtención de los óxidos metálicos.....	67
<b>Anexo K.</b> Cálculos relativos a la reacción entre CO <sub>2</sub> y compuestos metálicos para dar CO.....	68
<b>Anexo L.</b> Estudio alternativo ante la oxidación del sólido catalítico por parte del CO <sub>2</sub> en presencia de CH <sub>4</sub> .....	70
<b>Anexo M.</b> Criterio seguido en la elección del carrier para el análisis cromatográfico.....	72
<b>Anexo N.</b> Comportamiento de la presión parcial de CO e H <sub>2</sub> en función de la temperatura.....	73



# 1. Introducción

## 1.1. Crisis energética

El hecho de que las reservas conocidas de combustibles fósiles sean cada día más escasas como consecuencia de la creciente necesidad de energía por parte de los países en vías de desarrollo, sumada a la ya existente de los países desarrollados (Bentley, 2001), hace que la especulación en el precio de la energía proveniente de fuentes no renovables sea extrema. El precio del barril de crudo no deja de crecer, y más a causa de que son muy pocos los propietarios de dichas reservas, lo que conlleva a una situación de cierta incertidumbre.

Como se muestra en la figura 1.1, cuanto mayor sea el crecimiento mundial en términos de necesidades energéticas, más rápida será la caída en el consumo hasta su total desaparición.

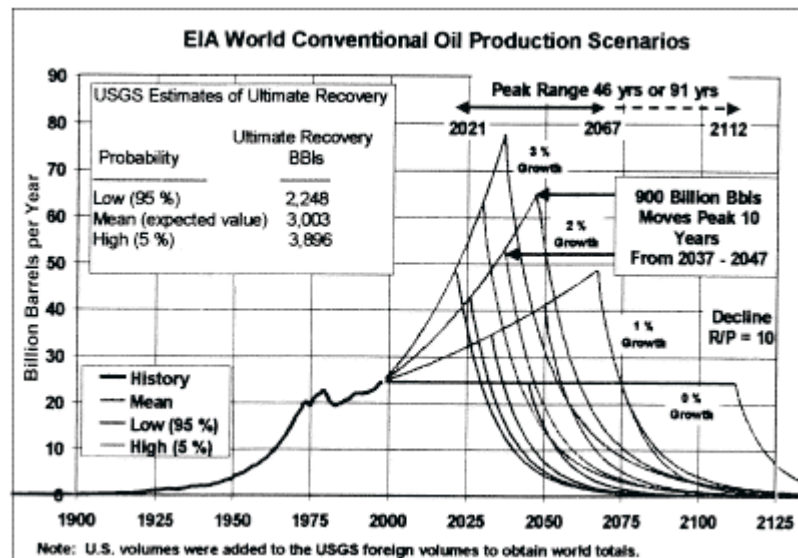


Figura 1.1. Predicción en la producción de barriles de crudo (Wood et al, 2004).

## 1.2. Crisis medioambiental

A la crisis energética se le suma la crisis medioambiental. El aumento en el uso de combustibles fósiles rompe el equilibrio del carbono al pasar a formar parte de la atmósfera una vez realizada su combustión. El consiguiente aumento de la concentración de  $\text{CO}_2$  favorece aún más su desequilibrio, pasando de 280 a 380 ppm desde la era preindustrial hasta nuestros días (Halmann y Steinberg, 1999). El problema recae en que el  $\text{CO}_2$  actúa como un espejo cuando la radiación solar que había alcanzado la superficie de la Tierra intenta liberar parte de esa energía de nuevo al espacio, no permitiéndoselo completamente, y por tanto aumentando la temperatura global del Planeta como ocurre en un invernadero.

Por otra parte se encuentra el metano, hidrocarburo relativamente reductor, que interacciona con el ozono, altamente oxidante, en las capas altas de la atmósfera, destruyéndolo; y con éste a la capa de ozono que protege a los seres vivos de los muy energéticos rayos ultravioleta (UV) provenientes del Sol, además de generar un extra de  $\text{CO}_2$  a partir de la reacción r.1.1.



### 1.3. Fuentes energéticas sostenibles

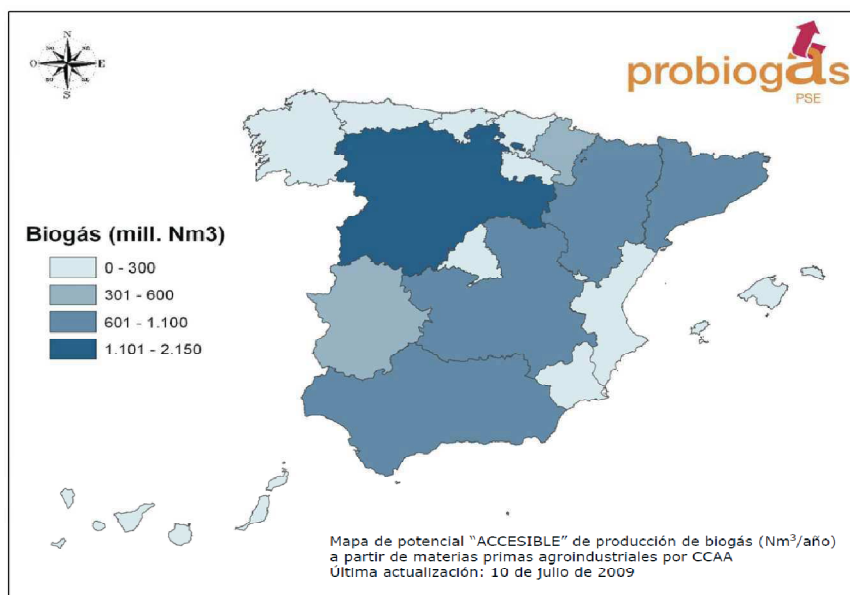
Por todo ello, se requiere de nuevas alternativas que, por un lado su precio no se vea influenciado por las reservas existentes como ocurre con el petróleo, y por otro que no desajusten todavía más el equilibrio existente en cuanto a la cantidad de  $\text{CO}_2$  emitido a la atmósfera. Con esas dos premisas cumplidas, el desarrollo sostenible de la sociedad, energéticamente hablando, puede seguir adelante sin producir un castigo excesivo sobre el planeta.

#### 1.3.1. El biogás en España

El biogás es un combustible obtenido principalmente a partir de residuos sólidos urbanos (RSU) o agroalimentarios, tales como purines y estiércoles, residuos cárnicos, lácteos o del pescado, residuos hortofrutícolas, así como subproductos en la obtención de biodiesel y bioetanol. Los componentes mayoritarios del biogás son  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ .

En 2009 se generaron en España alrededor de 49,7 millones de toneladas de residuos agroalimentarios potencialmente disponibles para producir energía, lo que supondría un volumen total de hasta  $2,6 \times 10^9 \text{ Nm}^3$  anuales de biogás si toda esa masa fuera empleada en su obtención (PSE PROBIOGAS, 2009).

Según se muestra en la figura 1.2, la producción de biogás en España depende en gran medida de la comunidad autónoma a la que se haga referencia, siendo Castilla y León la que mayor cantidad de biogás podría llegar a producir por 2 motivos: la extensión de terreno y la alta actividad ganadera y agricultora que presenta.



**Figura 1.2.** Posible producción anual de biogás en España por comunidades autónomas.

Actualmente, los principales usos que se le da al biogás son la inyección a la red de gas natural, en biocarburantes y combustiones en motores de cogeneración (Anuario de Estadística, 2009).

### 1.3.2. Residuos sólidos urbanos, ganaderos y lodos de depuradoras

En España se generan de media en torno a 1,32 kg de basura por día y ciudadano, alcanzando una cuantía anual y estatal de RSU hasta las 24.049.862Tm. (Anuario de Estadística, 2009). Por ello se hace crucial poder darle un uso energético a todos esos desperdicios, siendo la desgasificación de vertederos o la digestión anaerobia de los compuestos orgánicos dos de ellas.

En cuanto a los residuos ganaderos, aquellos provenientes de lodos en las estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR), los residuos industriales y los que vienen de los sólidos urbanos, el tratamiento es el mismo. La única diferencia está en la composición del biogás resultante. La tabla 1.1 muestra las composiciones de biogás más habituales según la fuente de la que procedan.

**Tabla 1.1.** Composiciones de biogás dependiendo de la naturaleza de su procedencia (Campos et al, 2001).

	Residuos agrícolas y ganaderos	Lodos de EDAR	Residuos Industriales	Vertederos de RSU
CH <sub>4</sub>	50-80 %	50-80 %	50-70 %	45-65%
CO <sub>2</sub>	30-50 %	20-50 %	30-50 %	34-55%
N <sub>2</sub>	0-1 %	0-3 %	0-1 %	0-20 %
O <sub>2</sub>	0-1 %	0-1 %	0-1 %	0-5%
H <sub>2</sub>	0-2 %	0-5 %	0-2 %	0-1 %
CO	0-1 %	0-1 %	0-1 %	Trazas
H <sub>2</sub> S	100-7000 ppm	0-1 %	0-8 %	0,5-100 ppm
NH <sub>3</sub>	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas
(H <sub>2</sub> O) <sub>v</sub>	Saturación	Saturación	Saturación	Saturación
Orgánicos	Trazas	Trazas	Trazas	5 ppm

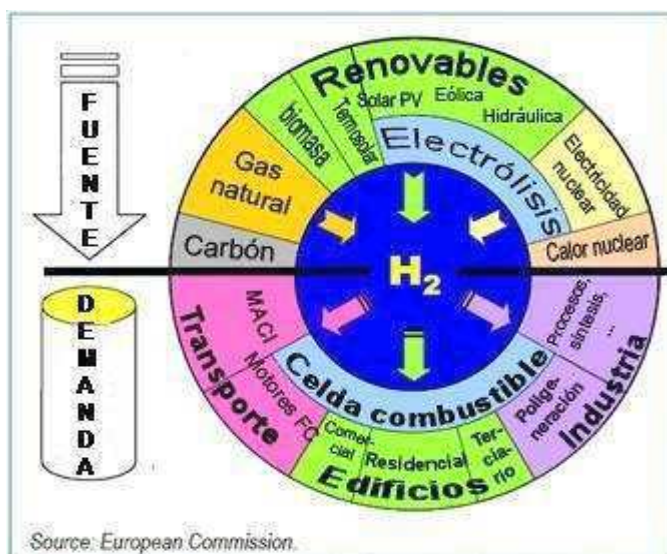
El reciente interés en el uso de residuos procedentes del sector ganadero como fuente de energía se debe en parte a su constante incremento, ya que la población mundial sigue aumentando y con ella sus necesidades alimenticias. Esto deriva en un mayor requerimiento en la producción ganadera, incrementando la aportación que ya tenía sobre el efecto invernadero. En términos generales, este sector supone el 13,5 % de la contaminación medioambiental, siendo comparable a la aportación proveniente del sector industrial, que es de un 19,4% del total (Barker et al, 2007). De ahí que sea de primera necesidad el intentar mitigar, en la medida de lo posible, cualquier gas procedente de la ganadería aprovechado mediante valorización energética.

## 1.4. Hidrógeno como vector energético

A pesar de que se trata del elemento más abundante en el Universo, el hidrógeno no se encuentra libre en la Tierra, de ahí que sea necesaria su producción, previa a su utilización como fuente de energía. Por este mismo motivo adquiere el nombre de *vector energético*: se trata de un transportador de energía, tal y como lo es la energía eléctrica. A diferencia de esta última, el hidrógeno sí puede ser almacenado para su posterior uso, como materia prima, o como posterior generador de energía.

La figura 1.3 muestra las principales alternativas actuales a la hora de producir H<sub>2</sub>, así como los métodos para su utilización. En este Proyecto Fin de Carrera se presentan las

que utilizan la vía “química” (en contraposición con la vía “electroquímica”), partiendo de hidrocarburos.

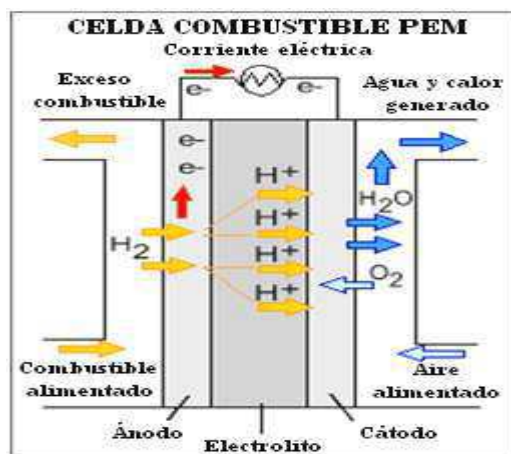


**Figura 1.3.** Alternativas en la producción y consumo de  $H_2$ . Adaptado de (Hansen y Fjermestad, 2006).

#### 1.4.1. Pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC)

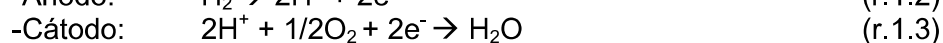
El hidrógeno obtenido, según los métodos descritos en el apartado anterior, puede ser almacenado para su posterior consumo como fuente combustible. En la perspectiva actual, la alternativa más eficiente consiste en su reacción electroquímica con  $O_2$  mediante una pila combustible generando de este modo energía eléctrica. Así pues, puede constituir un sistema descentralizado de generación eléctrica que pueda dar servicio, tanto a aplicaciones estacionarias, como móviles, y que bien puede constituirse en potencial sustituto de las gasolinas y gasóleos. Concretamente en este tipo de aplicaciones, la pila más extendida es la conocida como "Pila de combustible de membrana polimérica" (PEMFC).

Básicamente, una pila de combustible se basa en el principio de reacción redox. Por una parte, en el ánodo se produce la transformación de la molécula de hidrógeno en dos protones (r.1.2). La reacción se completa en el cátodo, donde se produce la formación de agua por reacción entre los iones hidrógeno que atraviesan la membrana que separa ambos lados de la pila (permeable a éstos) y los aniones de oxígeno procedentes del aire (r.1.3). Un esquema de operación de la pila de combustible de membrana polimérica puede visualizarse en la figura 1.4.



**Figura 1.4.** Esquema de operación de una pila de combustible tipo PEM.

Por tanto, las dos semirreacciones presentes son:



cuya reacción global es:

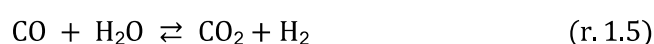
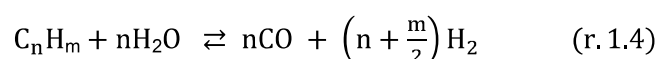


Una de las más prometedoras pilas de combustible es la PEMFC. Ésta se adapta muy bien a las operaciones en discontinuo, gracias en parte a un inicio de la reacción muy rápido si se trabaja con hidrógeno puro como gas combustible, con una proporción en CO menor de 30 ppm (Hacker et al, 2000). Esto las hace muy versátiles, lo que unido a su gran compacidad, conlleva a que sean viables en su uso desde automóviles hasta teléfonos móviles.

#### 1.4.2. Reformado con vapor de agua

El gas de síntesis (*synthesis gas* o *syngas*), es una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, proveniente de reacciones como el reformado seco de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ , reformado de  $\text{CH}_4$  (u otros hidrocarburos), con vapor de agua (reformado con vapor o *Steam Reforming*), o gasificación de carbón. Generalmente, esta mezcla está acompañada por proporciones variables de dióxido de carbono. Esta última especie, generalmente no deseada, proviene de la oxidación del monóxido de carbono.

El reformado con vapor de agua consta de dos reacciones generalmente emparejadas: la de reformado del hidrocarburo propiamente dicha (r. 1.4) y la de oxidación del CO con vapor de agua, conocida como "*Water Gas Shift*" (r. 1.5):



El metano ( $n=1$ ), es el compuesto más interesante por su alto ratio H/C, lo cual lo hace muy idóneo en la producción de  $\text{H}_2$ , siendo catalizado por metales de los grupos 8, 9 y 10 (Navarro et al, 2007).

El gas obtenido puede ser utilizado como fuente para la producción de hidrógeno (que deberá ser purificado para reducir su contenido en CO hasta la calidad exigida por el dispositivo con el que se pretenda producir energía), o como materia prima para la producción de metanol o hidrocarburos de cadena corta mediante el proceso de *Fischer-Tropsch*. Dicho proceso es muy interesante a la hora de generar un combustible en zonas remotas, donde la energía convencional es de difícil suministro, o lugares que cuentan con gran cantidad de gas natural. Una vez obtenido el “syngas”, éste se somete a un hidroprocesado con la consiguiente formación de hidrocarburos ligeros (Vosloo, 2001).

#### 1.4.3. Proceso “Steam-Iron”

---

Como se mencionaba anteriormente, una de las alternativas posibles en la generación de  $H_2$  es el proceso conocido como “Steam-Iron”. Se trata de uno de los procesos más antiguos para la producción de  $H_2$ , cuyos inicios se establecen a principios de 1900 como sustento de globos y dirigibles de la época (Messerschmitt, 1910). Posteriormente, el “Steam-Iron” dejó de tener el interés que suscitó en sus inicios, dando paso a otros procesos más eficientes como el reformado de metano. Aún con ello, en la actualidad comienza a tener de nuevo cierta relevancia a causa de la alta pureza con la que se produce el  $H_2$ .

Este proceso se divide en dos etapas, el paso del  $Fe_2O_3$  a Fe con una corriente reductora, como puede ser una mezcla de CO e  $H_2$  (el anteriormente nombrado gas de síntesis), y la posterior etapa de oxidación, en la que se alimenta vapor de agua sobre el propio sólido, de forma que se oxida el Fe obtenido de la anterior etapa a  $Fe_3O_4$ , produciendo  $H_2$ . El inconveniente de este proceso radicaba principalmente en la degradación progresiva del hierro a la hora de realizar los ciclos de reducción-oxidación, de ahí que en la actualidad se busque la adición de otros metales que actúen como promotores de la reacción, y la provean de una mayor estabilidad como son el caso de Al, Mo o Ce (Otsuka et al, 2003).

#### 1.4.4. Hidrógeno solar

---

La idea de generar calor a base de concentrar los haces de luz solar mediante lentes o espejos no es novedad, lo que sí puede serlo es su aplicación en la generación de  $H_2$  a partir de toda esta energía. Se trata de una fuente inagotable de energía, lo cual la hace muy atractiva, siempre y cuando se establezca en una disposición geográfica favorable en su explotación. Para ello, una posibilidad es el uso de metales que tomen parte en la reacción del agua para dar hidrógeno, ya que sin ellos la reacción solamente es espontánea a partir de 4500 K. La incorporación de  $Fe_3O_4/FeO$  la favorece, reduciendo así la temperatura de operación hasta unos 3000K. La energía dispensada fracciona la molécula de  $Fe_3O_4$  en moléculas de FeO, de forma que posteriormente pueda ser oxidado con  $H_2O$  y así formar  $H_2$  de alta pureza.

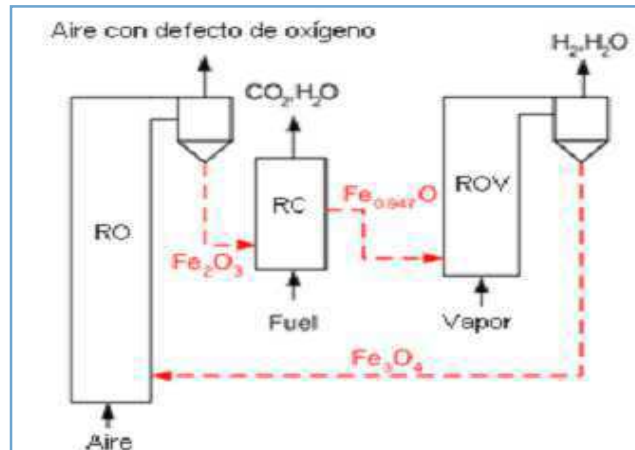
También se ha trabajado con  $Mn_2O_3/MnO$  a unos 1750 K del mismo modo que con los óxidos de hierro, pero el inconveniente aparece en la posterior producción de hidrógeno, ya que se hace muy lenta con este metal (Rajeshwar et al., 2008).

#### 1.4.5. Chemical Looping Hydrogen Generation (CLHG)

---

Otra posible técnica para la obtención de hidrógeno consiste en el conjunto de reacciones denominadas “Chemical Looping Hydrogen Generation”. El principal objetivo de este proceso es el de separar el  $CO_2$  formado del oxígeno y nitrógeno no

consumidos en un proceso de combustión de hidrocarburo (gas natural principalmente). El óxido metálico actúa como donador de oxígeno en el proceso de combustión del hidrocarburo (en defecto o incluso ausencia de oxígeno gaseoso), generándose un metal reducido. Posteriormente, al metal reducido se le hace reaccionar con una corriente de vapor de agua, liberándose hidrógeno, tal y como se muestra en la figura 1.5. Se puede observar en primer lugar se produce la reducción del sólido en el Reactor de Combustible (RC), posteriormente se produce la primera etapa de oxidación de éste, formando el  $H_2$  en el Reactor de Oxidación a vapor (ROV). La etapa previa a la reducción se realiza en el Reactor de Oxigenación (RO), completando así la oxidación del sólido (Shivy et al, 2011).



**Figura 1.5.** Esquema de un CLHG en la formación de hidrógeno (Shivy et al, 2011).



## 2. Sistema experimental

### 2.1. Descripción de la instalación

Los experimentos para el desarrollo y consecución de este PFC, fueron realizados en un reactor de lecho fijo en el que se llevó a cabo, tanto la etapa de reducción (auspiciada fundamentalmente por la reacción de reformado seco de metano), como la subsiguiente reoxidación con vapor de agua.

Para una mejor comprensión de este capítulo, la figura 2.1 presenta el esquema de la instalación, junto con los principales elementos que la componen. Asimismo, la figura 2.2 muestra el aspecto global de la instalación de lecho fijo.

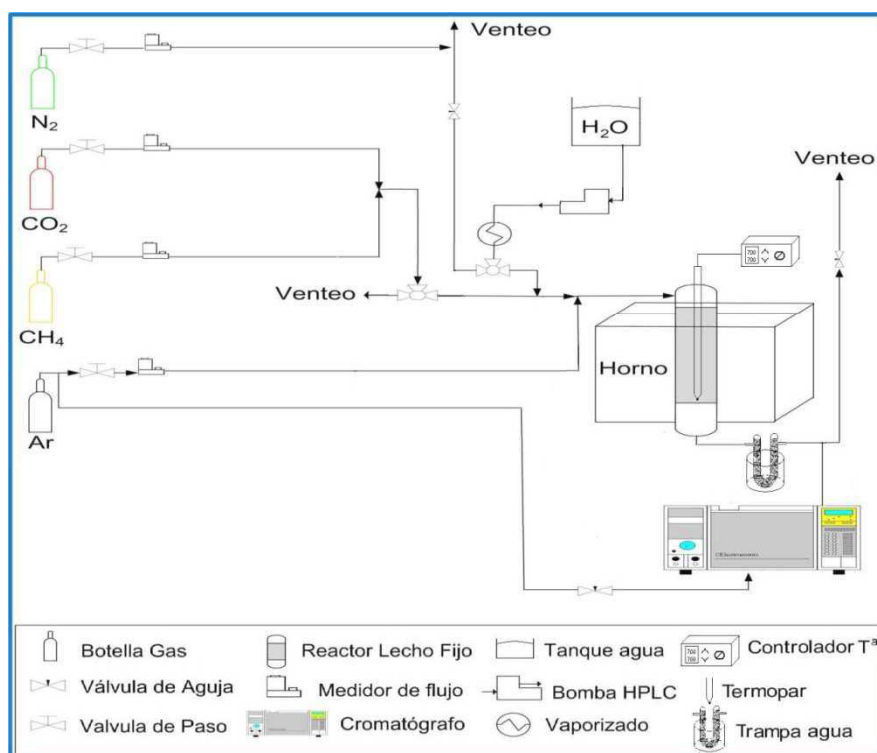


Figura 2.1. Diagrama de la instalación de lecho fijo

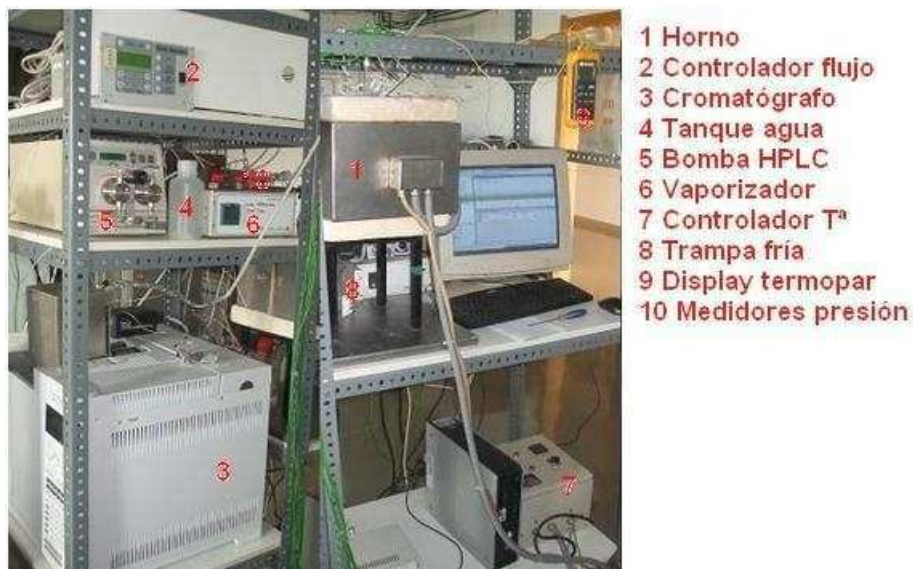
#### 2.1.1 Alimentación de reactivos

Esquemáticamente, y describiendo la instalación en el sentido de flujo de materiales, consta de un sistema de alimentación de gases comprimidos: nitrógeno, dióxido de carbono, metano y argón como inerte. El nitrógeno se emplea para equilibrar presiones en el caso de la alimentación de vapor de agua en las etapas de oxidación. Cada uno de ellos alimenta al sistema a través de un medidor-controlador de flujo másico.

En condiciones de operación, el argón siempre fluye hacia el lecho fijo, independientemente de que también lo hagan o no los gases reactivos. Para que estos últimos sean introducidos en el reactor, es necesario conmutar el flujo de una válvula de 2 vías, pasando de ir a calle al reactor. Antes de proceder al giro de válvula se debe compensar la diferencia de presiones existente entre las dos corrientes de gases, para evitar que se alteren las proporciones de reactivos fijadas. Eso es posible mediante manómetros y válvulas de aguja de regulación fina.



Debido a la posible presencia de agua, tanto en las líneas de aporte de materia prima al reactor, como en las de salida de productos de reacción, los tubos se encuentran calorifugados mediante termorresistencias. Éstas se mantienen entre los 170 y 180 °C, cumpliendo dos funciones: evitan la condensación de vapor de agua en caso de que se esté alimentando al reactor (etapas de oxidación), y por otra parte la de precalentar el gas, de modo que el gradiente térmico en la entrada del reactor sea mínimo, dentro de las propias limitaciones de la planta de operación.



**Figura 2.2.** Aspecto de la instalación de lecho fijo.

### 2.1.2 Bomba HPLC

Para el caso en el que se realizan etapas de oxidación, también se dispone de un sistema de alimentación de agua líquida, formado por un depósito de agua que es impulsada mediante una bomba HPLC, vaporizada posteriormente mediante resistencias eléctricas. A partir de este momento ya puede ser alimentada al reactor a través de su propio circuito de alimentación, por conexión directa a éste, pero regulado mediante una válvula de todo/nada.

### 2.1.3 Reactor

El reformado seco de metano y dióxido de carbono fue llevado a cabo en un reactor de lecho fijo, construido en cuarzo (13 mm diámetro interno) con un aporte de calor por parte de un horno eléctrico controlado mediante un termopar (tipo K) colocado a la altura media del lecho.

Otras características de diseño del reactor fueron:

- Diámetro externo: 16 mm
- Espesor de pared: 1,5 mm
- Longitud total: 520 mm
- Longitud hasta soporte poroso del sólido (posición vertical): 310 mm

El soporte poroso tiene un tamaño de poro de alrededor de 100  $\mu\text{m}$ , lo que quiere decir que cualquier tamaño de partícula superior a éste puede ser depositado sobre el soporte.

Tanto la alimentación de los gases reactivos como el sólido se introducen por una abertura lateral, en forma de tubo, que se encuentra en la parte superior del reactor. Dicha abertura está unida a un tubo de teflón, procurando la máxima hermeticidad posible.

Puesto que el teflón aguanta sin dificultades una temperatura de hasta 220  $^{\circ}\text{C}$  y la tubería de acero que conduce los gases hacia el horno y el propio reactor que los une, también soportan la temperatura, ésta es la zona calorifugada mediante termorresistencias.

Una vez finalizado el experimento y con el sólido “agotado”, se vacía y se limpia con HCl concentrado al 37%, para que reaccione con el sólido todavía retenido y sea más fácilmente arrastrado al exterior con agua destilada, puesto que se encuentra disuelto en forma de cloruros. Una vez limpio, se seca con acetona y aire comprimido, dejándolo listo para la siguiente operación.

#### *2.1.4 Horno*

---

El horno en el que se encuentra el reactor de cuarzo es un horno eléctrico capaz de operar a una temperatura máxima de 1000  $^{\circ}\text{C}$  por tiempos de operación limitados. Para preservar la vida útil del horno, las temperaturas utilizadas a lo largo de este proyecto fin de carrera se han mantenido como máximo en los 800  $^{\circ}\text{C}$ . A su vez, se dispone de un software de control del horno que permite la programación de rampas de temperatura, siendo esta última controlada mediante un termopar de tipo K colocado en la zona central del reactor donde se encuentra alojado el sólido en estudio, aproximadamente a una altura media del lecho que forma éste.

#### *2.1.5 Trampa fría*

---

El agua producida en la reacción de reducción de los óxidos redox utilizados para tratar las corrientes de biogás sintético dificulta notablemente el análisis de los gases procedentes de la reacción. Si el vapor de agua, que se produce en proporciones notables como consecuencia de la reducción de los óxidos se mantuviera, sería necesario calorifugar todas las líneas que, procedentes del reactor llegan hasta el cromatógrafo de gases. La presencia de estas termorresistencias garantiza que no se puedan dar puntos fríos que provoquen la condensación del agua en ese punto (como es la salida del horno). Adicionalmente, la presencia del vapor de agua dificulta el análisis mediante cromatografía de gases, puesto que el monóxido de carbono se encuentra solapado con el hidrógeno a la temperatura de separación de los gases en la columna.

Por todo ello, se tomó la decisión de colocar una trampa fría a la salida del reactor. De este modo, la mayor parte del agua formada (puede constituir hasta un 22% en volumen durante los primeros instantes de reacción), acabará siendo condensada (salvo la correspondiente a la presión de vapor del agua a la temperatura de la trampa fría) a la salida del reactor. Se evita así que alcance el cromatógrafo. A una temperatura cercana a los 0  $^{\circ}\text{C}$  (temperatura de congelación del agua a presión atmosférica), la presión de vapor de agua es de aproximadamente 0,03 bar. Esta presión se considera suficientemente baja como para no entorpecer las labores de análisis de la corriente de salida, lo cual permite reducir el tiempo de muestreo

considerablemente. Para mayor información respecto a la mejora conseguida en el procedimiento de análisis, puede consultarse el anexo A “*Reducción del tiempo de muestreo en el cromatógrafo*”.

La trampa fría consiste en un recipiente de 1 litro, lo suficientemente grande como para que la mayor parte del tubo en forma de “U”, por el que circulan los gases procedentes del reactor, esté sumergido en agua con hielo, aumentando en lo posible la zona de condensación de la trampa. Dicho tubo está relleno de vidrio molido para aumentar la superficie de intercambio de calor, asegurándose así una mayor eficacia en la reducción de la temperatura de los gases de salida del reactor, y favoreciendo la condensación del agua por aumento del número de puntos de nucleación.

### 2.1.6 Cromatógrafo de gases

---

El sistema de análisis de los gases procedentes del reactor consiste en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890<sup>a</sup>. Consta de 2 columnas empaquetadas. La primera es una HP-Molesieve (19095P-MS5), ideal para la separación del CO<sub>2</sub>, del CO y del H<sub>2</sub>O. La segunda es una HP-Plot /Q (19095P-QO3), idónea para la separación de hidrocarburos de distinto peso molecular. Ambas columnas están en serie y en el citado orden, pasando siempre los gases por la primera columna y dependiendo de la posición de la válvula a la salida de ésta, pueden ir a un detector de conductividad térmica (TCD<sub>1</sub>), denominado “*frontal*”, o pasar por la segunda columna, siendo siempre analizados los gases a su salida por el TCD<sub>2</sub> (“*Auxiliar*”). Con un correcto juego de posiciones (ON/OFF) de la válvula a la salida de la primera columna, se puede conseguir analizar el CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> por el “*frontal*”.

## 2.2. Sólidos

---

Los sólidos utilizados a lo largo de este estudio consisten en óxidos metálicos constituidos fundamentalmente por óxidos de hierro (hematita, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Adicionalmente, éstos son acompañados con cantidades variables de óxidos de níquel (NiO) y otros óxidos en proporciones menores (CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> principalmente). Los motivos para la elección de éste tipo de óxidos es doble. Por un lado, el óxido de hierro es el actor principal de la reacción de “*steam-iron*”. Por otro lado, el óxido de níquel, previamente reducido a níquel metálico, es un conocido catalizador de la reacción de reformado seco de metano (Barroso-Quiroga y Castro-Luna, 2010).

Los otros sólidos, siempre en proporciones bajas (aditivos), actúan como estabilizantes de la estructura cristalina del óxido de hierro (Ocsachoque et al, 2011). El cerio minimiza la eventual deposición de coque y aumenta la velocidad de reacción en el reformado seco. El aluminio confiere al sólido una mayor resistencia térmica. Ambos permiten realizar los ensayos de oxidación a temperaturas moderadamente altas, además de proveer al sólido de una buena estabilidad en ciclos sucesivos de reducción-oxidación como se mostrará en apartados posteriores. Estos óxidos, conocidos como óxidos ternarios o “*triples*”, ya han sido utilizados en estudios previos del grupo de investigación en el que se lleva a cabo el PFC. Anteriormente fueron utilizados con gran éxito en la purificación de corrientes de hidrógeno y metano provenientes del proceso de pirólisis de gas natural (Escuer, 2008; Lorente et al, 2009).

Además del evidente papel “*redox*” de los óxidos mencionados, es necesario también hacer notar el efecto catalítico que tanto las especies oxidadas como las reducidas tienen sobre la mezcla reactiva a las temperaturas a las que se han llevado a cabo los ensayos (máxima de 800 °C).

La proporción de óxidos ha sido variable dependiendo del aspecto que se quería estudiar. La composición considerada “estándar” ha sido de un 85/15 de Triple/NiO en porcentaje en peso sobre el sólido total (sin contar la arena, que actúa de inerte y que se añade para minimizar problemas de sinterización y posibles roturas del reactor).

Asimismo, se han utilizado dos tipos de sólidos. Las llamadas “mezclas mecánicas”, constituidas por óxido ternario en proporción 98% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,75% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 0,25% de  $\text{CeO}_2$  (todos los porcentajes en peso), junto con una cantidad equivalente de NiO (también en peso). Tanto el óxido ternario como el óxido de níquel fueron sintetizados por separado a partir de los nitratos hidratados comerciales correspondientes (Sigma-Aldrich). El segundo tipo de sólido es el resultante de la síntesis conjunta de los óxidos triple y de níquel (coprecipitado), constituyendo una estructura mucho más estable en forma de ferrita de níquel (no estequiométrica). En este caso se mantuvo la proporción al 50% (en peso) entre el óxido triple y el de NiO, y la proporción al 50% (molar) para comprobar el efecto de la estequiometría en la composición del sólido.

### 2.2.1 Preparación de sólidos

---

Para la preparación del óxido de níquel se operó de la misma manera y se realizó mezcla mecánica en las proporciones requeridas para operar en el reactor de lecho fijo. En el caso de coprecipitar ambos óxidos para formar  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , la disolución de 200 mL. contuvo conjuntamente al sólido ternario + NiO (1M para cada uno de ellos), y se hizo reaccionar con los 200 mL. de ácido cítrico siguiendo el mismo procedimiento que el descrito anteriormente.

Otro compuesto que está presente en todas las mezclas de óxidos metálicos alimentados en el reactor es la sílice. Se introduce para evitar la sinterización interparticular de los óxidos metálicos a altas temperaturas, además de mejorar su conductividad térmica, favoreciendo así la homogeneidad. No interviene en la reacción, pero si proporciona altura al lecho ya que representa un 25% de la masa total de sólido en cada uno de los ensayos.

### 2.2.2 Caracterización. XRD y BET

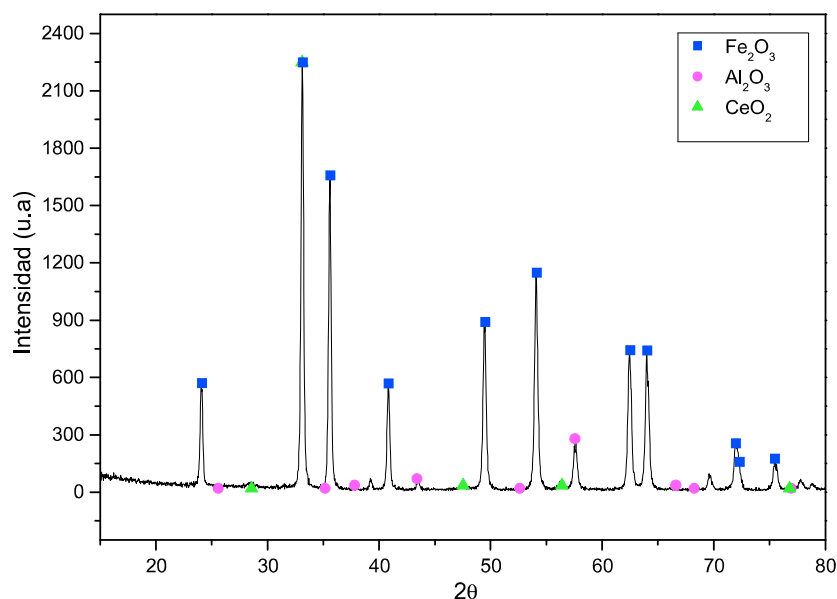
---

La difracción de rayos X (XRD, del inglés *X-Ray Diffraction*) es una técnica de caracterización muy útil cuando se desea determinar el grado de cristalinidad de un sólido. Por extensión, la comparación de los picos de difracción característicos de la muestra en estudio, respecto al patrón, será capaz de determinar la presencia de determinadas especies cristalinas en la muestra.

Las medidas de difracción de rayos X fueron llevadas a cabo en el Servicio de Apoyo a la investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza. Para ello se utilizó un difractómetro Rigaku/Max System con radiación  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

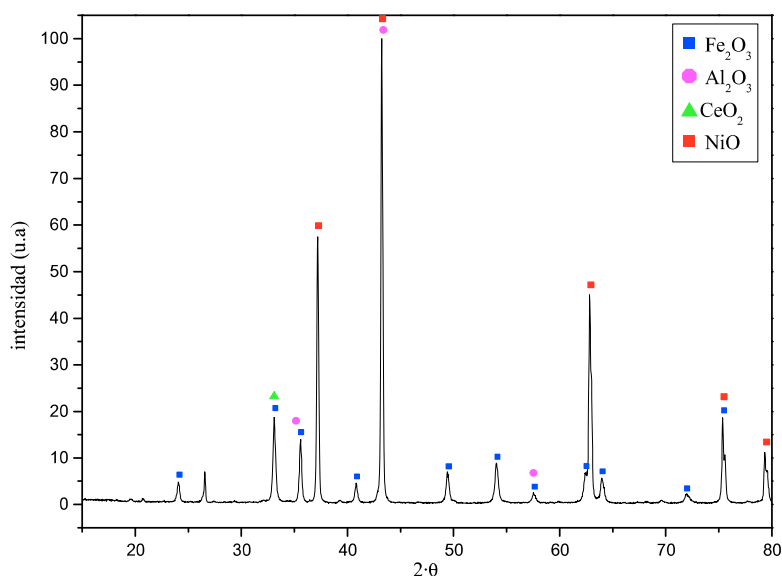
En la Figura 2.3 se muestra el difractograma de una muestra del óxido triple sometida al análisis XRD. Se puede observar que la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es segura por la intensidad de sus picos característicos. En el caso de los aditivos, el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no presenta una gran intensidad en la señal a excepción del pico correspondiente a 60 grados (en  $2\theta$ ), por lo que también se podría dar por válida su presencia. Esta baja intensidad puede estar claramente relacionada con la baja proporción de alúmina en la muestra. En cuanto al  $\text{CeO}_2$ , ya no es clara su diferenciación, puesto que los puntos correspondientes a este óxido no presentan suficiente intensidad como para

identificarlo. Esto no tiene porqué negar su presencia en la muestra, sino que la proporción de la especie es tan baja que apenas puede detectarse.



**Figura 2.3.** Difractograma XRD del óxido triple: 98%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 0.25%  $\text{CeO}_2$  (porcentajes en peso).

La figura 2.4 muestra el resultado de otro ensayo XRD realizado sobre la mezcla mecánica del óxido triple (ya aditivado) en conjunción con el NiO. Muestra la presencia de picos característicos para el NiO a valores de  $2\theta$  de 36, 64 y 80 grados, por lo que también se puede señalar la presencia del óxido de níquel (II) en el sólido fresco, posterior a su calcinación.



**Figura 2.4.** Difractograma XRD de óxido triple/NiO (50/50%)<sub>w</sub>, mezclamecánica.

Los análisis de superficie específica de los sólidos se llevaron a cabo según la teoría de *Brunauer, Emmett y Teller* (BET) en un equipo Micromeritics modelo ASAP 2020, utilizando la isoterma de nitrógeno líquido a presión atmosférica. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Áreas BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) en función del sólido estudiado.

Sólido	Área ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
NiO	1,2
Triple	13,7
Triple + NiO(49/49) <sub>c</sub> *	3,6

\*(49/49)<sub>c</sub>, 49% en peso de cada sólido sintetizados por coprecipitación.

Se puede observar que el sólido que presenta una mayor superficie BET en la tabla 2.2 es el sólido triple, en parte por los aditivos incluidos, puesto que el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no presenta alta superficie específica, como ocurre con los óxidos metálicos sintetizados por el mismo método (Alifanti et al, 2003). El óxido de níquel presenta una superficie específica muy baja, lo cual no favorece el efecto catalítico, aunque el hecho de que el Ni sea uno de los mejores catalizadores del reformado seco a temperaturas relativamente moderadas, además de su bajo precio en comparación con otros metales, hace que su uso esté indicado.

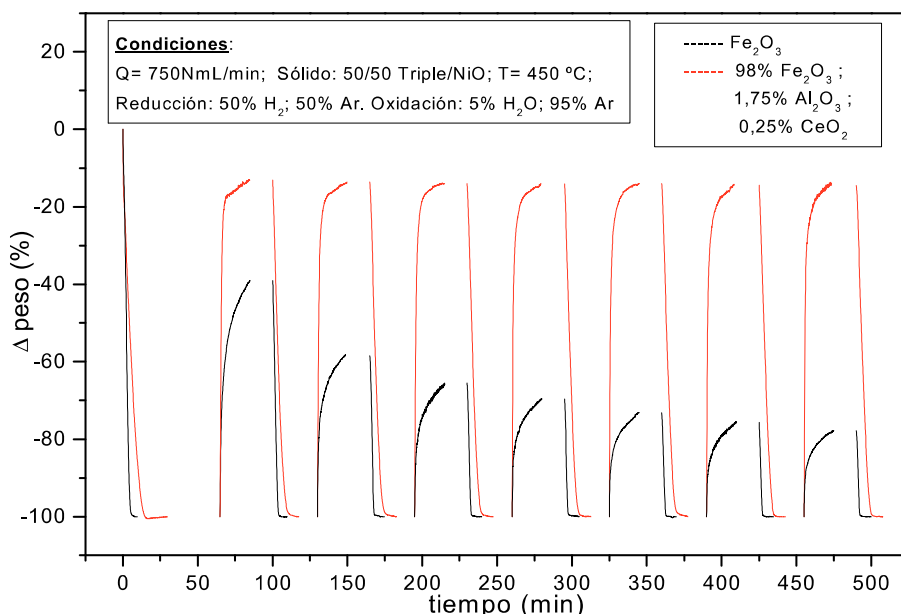
Es preciso reseñar que los valores de superficie específica están próximos al límite de detección del equipo utilizado para la medida, por lo que la única conclusión posible es que se trata de sólidos con una bajísima superficie específica.

### 2.3. Termobalanza

---

La termobalanza (*C.I. Electronics, modelo MK2*), es un equipo utilizado para medir las variaciones en la masa del sólido producidas como consecuencia de reacciones a una determinada temperatura. Con él se ha establecido el comportamiento de los óxidos metálicos estudiados, tanto en las etapas de reducción como en las de oxidación.

Como se puede observar en la Figura 2.5, donde los ensayos realizados se basan en la aditivación o no del óxido de hierro, añadiendo en uno de los casos óxidos de aluminio y de cerio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$ ) en pequeñas proporciones, y por otro lado manteniendo el óxido de hierro puro sin aditivar. A la vista de los resultados obtenidos, se observa que tanto el óxido ternario, como el óxido de hierro puro, alcanzan una variación en peso del 100% en la primera reducción. A la hora de oxidar con vapor de agua por primera vez, el óxido triple se recupera en un 90 %, mientras que para el óxido puro es de un 60 %. En los ciclos sucesivos las diferencias entre ambos sólidos son más notables, puesto que el óxido ternario mantiene prácticamente el comportamiento en las sucesivas etapas de reducción-oxidación con una ligera desactivación. Por otro lado, la pérdida de actividad en el óxido de hierro puro es más que aparente. Tras 5 ciclos pasa de un 60% de recuperación a un 20% final. De ahí que se descartase el uso del óxido puro sin aditivar.



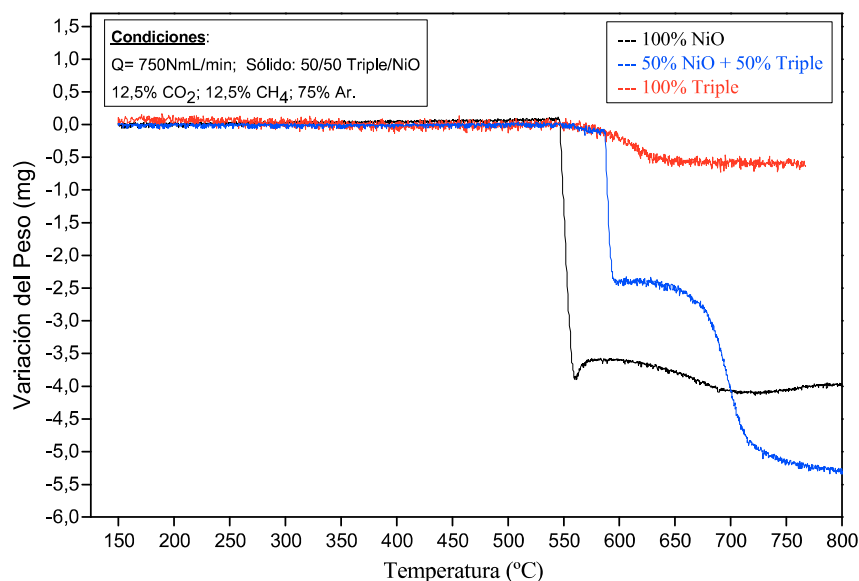
**Figura 2.5.** Etapas de reducción oxidación para óxidos de hierro en presencia o no de otros aditivos (Escuer, 2008).

Una vez constatado que la adición de aluminio y cerio es adecuada de cara a estabilizar al sólido y mejorar la velocidad de reacción, el siguiente paso consistió en establecer las temperaturas de operación. Para ello, se realizaron termogravimetrías a temperatura programada en atmósfera reactiva con los distintos sólidos que se iban a utilizar en el desarrollo del PFC, de forma que se pudiera observar su comportamiento, tanto individualmente como en conjunto, además de poder conocer a qué temperatura se produce el mayor gradiente de pérdida de peso (reducción) para cada uno de ellos. A partir de esa temperatura, fue posible escoger las condiciones de operación en el reactor de lecho fijo.

Las mencionadas reducciones a temperatura programada se llevaron a cabo utilizando una rampa de calentamiento de  $10 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$ , partiendo de temperatura ambiente hasta alcanzar los  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Los caudales de reactivos fueron de  $750 \text{ NmL/min}$  con una mezcla constituida por 12,5% de  $\text{CH}_4$ , 12,5% de  $\text{CO}_2$  y Ar como diluyente. La masa de la muestra fue de 20 mg independientemente del sólido utilizado.

Como se muestra en la figura 2.6, ninguno de ellos presenta reducción aparentemente hasta los  $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$  aproximadamente. El primero en hacerlo es el  $\text{NiO}$ , siendo el que presenta mayor facilidad a la hora de ceder los átomos de oxígeno, reduciéndose casi completamente. La mezcla mecánica se reduce a temperaturas más altas y lo hace en dos etapas: en la primera el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) pasa a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) y el  $\text{NiO}$  a  $\text{Ni}$ ; en la segunda etapa, el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pasa a  $\text{Fe}$ . Esto se debe a que el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  no es capaz de reducirse mediante la oxidación del  $\text{CH}_4$ , sino que necesita una corriente más reductora como es el  $\text{H}_2$  formado en el reformado seco del  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ .

Respecto al Triple, no se observa más que un paso de reducción, pasando del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  al  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pero siendo esta etapa de reducción mucho más lenta que el resto de los casos al no haber formación de  $\text{H}_2$ .



**Figura 2.6.** Termogramas a velocidad de calentamiento constante para sólidos de distinta composición y atmósfera gaseosa reactiva (Campos et al, 2011).

El estudio relativo a la variación en peso observada frente al máximo teórico posible para cada uno de los sólidos en la reducción, se encuentra desarrollado en el “Anexo F: Variación peso de óxidos metálicos en termobalanza”.

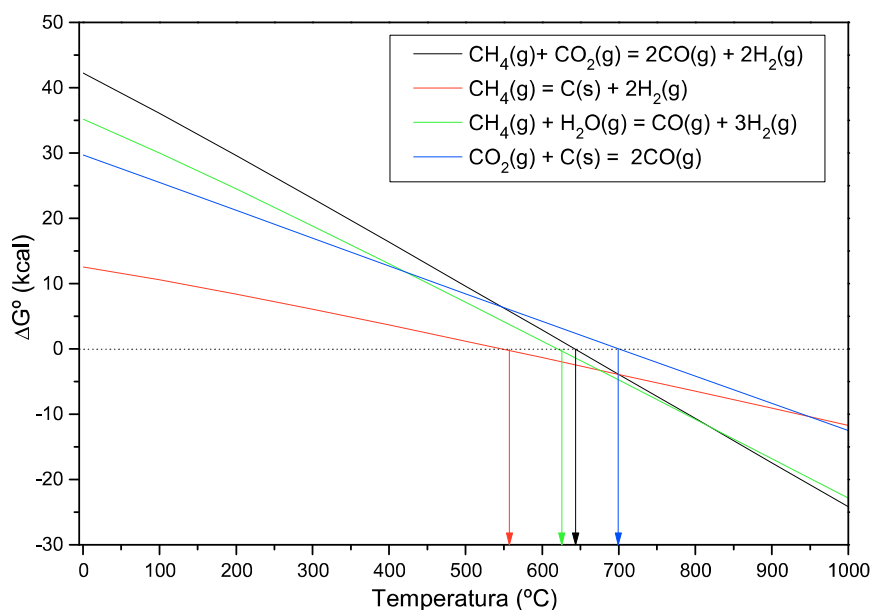
## 2.4. Curvas de equilibrio

Independientemente de los resultados obtenidos en el apartado anterior (2.3. Termobalanza), donde se observan las diferentes etapas de reducción de los sólidos, es necesario determinar termodinámicamente la posibilidad de intervención de las reacciones más influyentes en este tipo de procesos y en que rango de temperaturas son posibles. De este modo se podrán justificar, en parte, los resultados obtenidos en el reactor de lecho fijo según las condiciones de temperatura a las que se realizan los ensayos.

Los resultados fueron obtenidos mediante el software informático HSC Chemistry v.5.1. Dichos resultados se muestran graficados en la figura 2.7, donde se puede observar el comportamiento de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura. Queda también reseñado, con flechas del mismo color que la recta a la que hacen referencia, las temperaturas a las que los  $\Delta G^\circ$  se hacen iguales a 0 (reacción espontánea para valores negativos de este parámetro).

El reformado seco es la reacción más importante en este estudio (línea negra en la figura), con un  $\Delta G^\circ$  de 0 kcal. Aproximadamente a 650 °C. A partir de esa temperatura y en adelante, la reacción es espontánea. A partir de 700 °C todas las reacciones estudiadas lo son (incluido el equilibrio de Boudouard inverso, línea azul), por lo que deberán ser tenidas en cuenta a la hora de analizar los datos obtenidos en el lecho fijo.





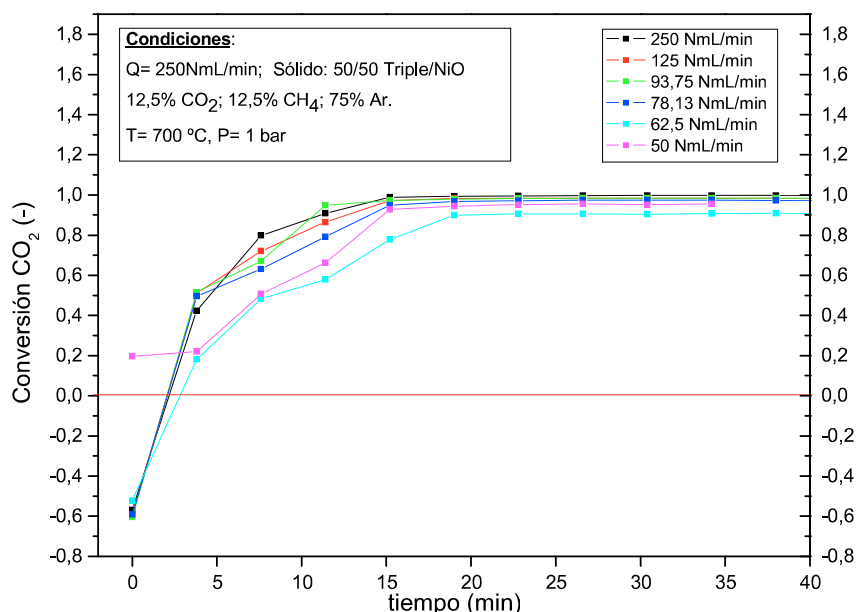
**Figura 2.7.** Variación de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura para las principales reacciones.

## 2.5. Condiciones para régimen cinético en el reactor

Los ensayos realizados en el reactor de lecho fijo pueden verse falseados si no se opera de una forma adecuada. Dos posibles causas que pueden invalidar los resultados cinéticos en los experimentos realizados son las restricciones impuestas por la difusión externa e interna. Por ello, para poder asegurar que las condiciones de operación se corresponden a un control de tipo cinético y no difusional, los caudales de alimentación al reactor deberán ser suficientemente altos (eliminando la difusión externa), y el tamaño de partícula del sólido pequeño (para evitar la difusión interna). La segunda condición es más compleja que la primera, ya que el sólido utilizado a lo largo del PFC es un sólido reactivo y catalítico al mismo tiempo, por lo que la estructura intrínseca del sólido va a variar a lo largo de la propia reacción.

### 2.5.1. Efecto de la variación del caudal sobre la difusión externa

Partiendo de una relación constante de masa de sólido frente a caudal ( $W/F = 0,01$  g/mL), se seleccionan los caudales a estudiar, manteniendo la relación masa/caudal. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2.8. En ella se muestra la evolución de la conversión de  $\text{CO}_2$  a lo largo del tiempo, de modo que a caudales bajos se debe encontrar una tendencia que se diferencie del resto.



**Figura 2.8.** Conversión de CO<sub>2</sub> a la salida del reactor en el estudio de determinación del control de la reacción por la difusión externa.

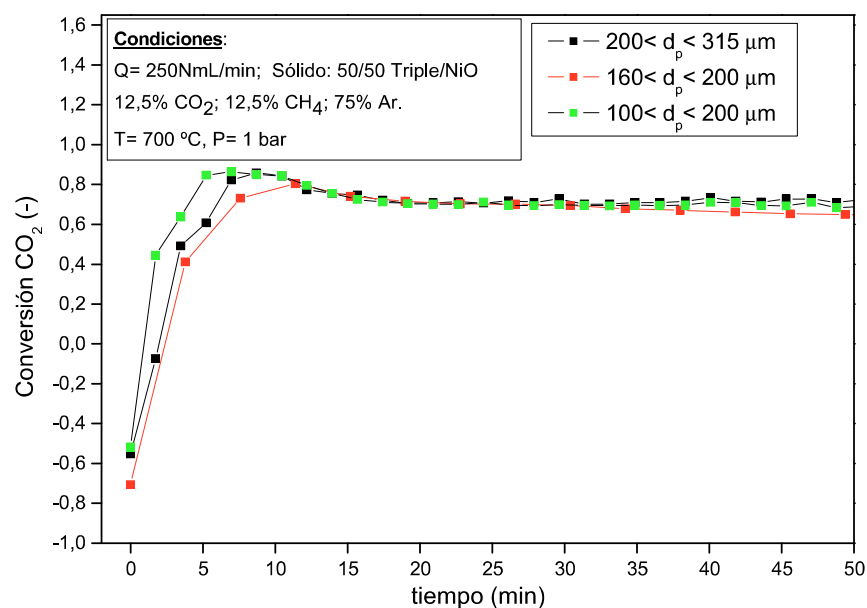
Durante los primeros minutos de reacción (hasta casi 3 minutos de reacción aproximadamente), se tienen conversiones de CO<sub>2</sub> negativas. Este fenómeno se produce como consecuencia de la producción de CO<sub>2</sub> durante la combustión de CH<sub>4</sub> con el oxígeno de los óxidos de hierro (III) y níquel, superando así la cantidad alimentada de dióxido de carbono. Cuando el sólido se agota, los valores de conversión pasan a ser positivos, incrementándose hasta alcanzar un régimen aproximadamente estacionario alcanzado a partir de los 15 minutos de operación.

En aquellos experimentos en los que se utilizaron caudales altos se observa un comportamiento muy similar. Para caudales más bajos (62,5 y 50 NmL/min), el comportamiento deja de ser el del conjunto, denotando un progresivo control de la difusión externa. Cuando se opera con el caudal más bajo (50 NmL/min), ni siquiera se llegan a dar valores de conversión negativas.

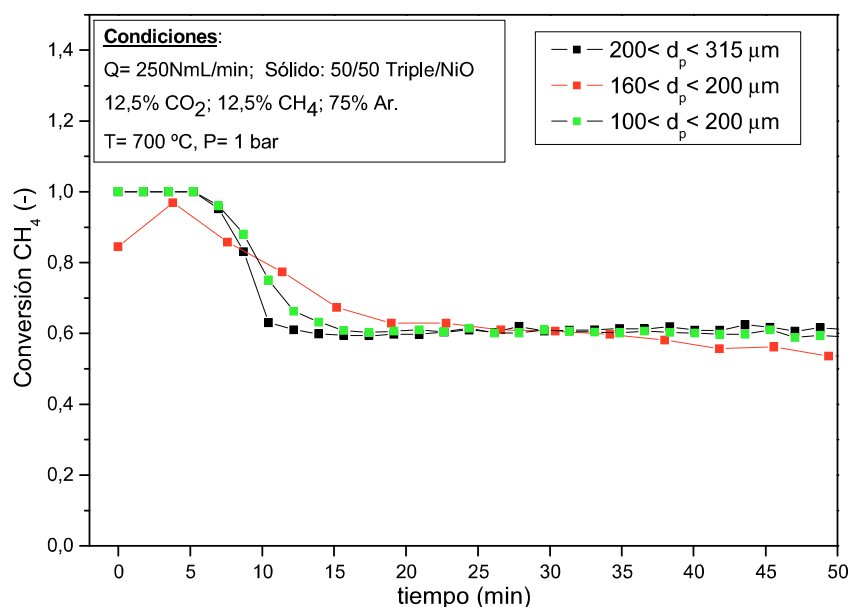
Como consecuencia de este estudio, se escogió un caudal volumétrico total de 250 NmL/min para asegurar el control cinético.

### 2.5.2 Efecto del tamaño de partícula sobre la difusión interna

En cuanto a la difusión interna (Figuras 9 y 10), el tamaño de partícula es en este caso el parámetro de estudio (a temperatura y presión constante). Se realizaron ensayos con 3 tamaños de partícula diferentes en los que poder determinar cuál es el máximo tamaño de partícula admisible para garantizar que no haya efectos difusivos de este tipo.



**Figura 2.9.** Curva de respuesta a entrada en escalón utilizando  $\text{CO}_2$  como trazador.



**Figura 2.10.** Curva de respuesta a entrada en escalón utilizando  $\text{CO}_2$  como trazador.

Tanto en la figura 2.9 como la 2.10 se observa un comportamiento muy similar para todos los tamaños de partícula estudiados. En el caso de conversiones de  $\text{CO}_2$ , son prácticamente idénticas a excepción de los primeros 20 minutos de reacción. Las diferencias encontradas pueden ser debidas a diferencias en la distribución espacial del sólido, que conduzcan a una oxidación del  $\text{CH}_4$  algo más lenta, pero más prolongada en el tiempo. Este hecho es justificable en base a que para un régimen pseudo-estacionario las desviaciones se compensan en cierto modo.

## 2.6. Determinación del tiempo de retardo del sistema

Para realizar un correcto análisis de los datos obtenidos por cromatografía de gases, y puesto que no se trabaja con un reactor ideal, se hace necesario conocer la distribución de los tiempos de residencia de los gases de reacción. Para conocer dichos tiempos, se introduce un gas químicamente inerte (*trazador*) en el reactor se sigue la evolución de la concentración en el cromatógrafo.

Los dos métodos más ampliamente utilizados son el de entrada en pulso y en escalón (Santamaría et al, 1999). Dadas las características de la instalación y puesto que presenta una mayor sencillez el uso de entradas en escalón, se optó por este último.

Cada gas presenta por sus propias características un coeficiente de difusión distinto, de modo que existen diferencias entre unos y otros, además de que si existen diferencias en el mismo gas cuando la presión parcial alimentada varía, el tiempo de residencia también lo hará. Por todo ello, y puesto que las concentraciones de reactivos, al menos a la entrada, son en la mayoría de experimentos iguales al 12,5 % del caudal total, se toma este valor como valor de consigna (todos los porcentajes en volumen).

Se tiene que:

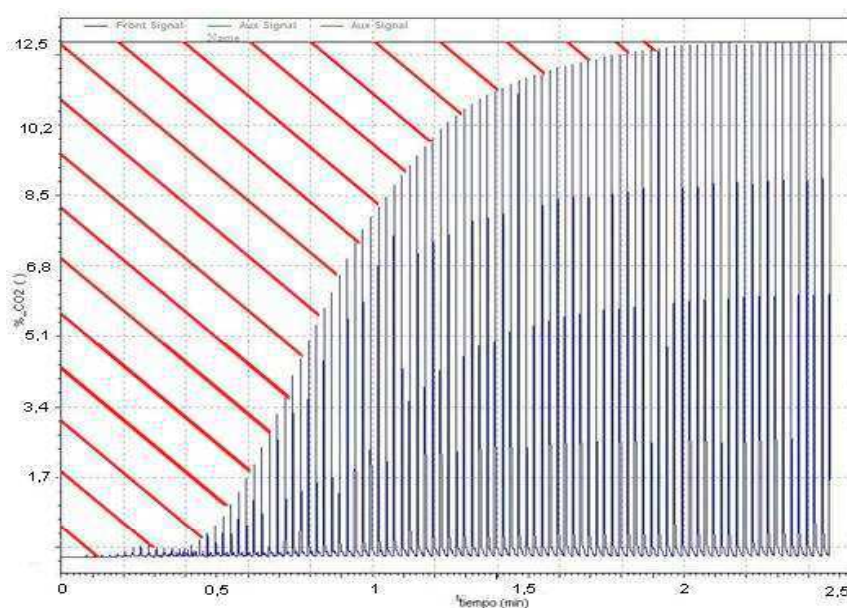
$$C_{\text{entrada}}(t) = 0 \quad \text{para } t < 0 \quad \text{Ec. (2.1)}$$

$$C_{\text{entrada}}(t) = C_0 \quad \text{para } t \geq 0 \quad \text{Ec. (2.2)}$$

$$C(t)_{\text{máx.}} = C_0 = m/q \text{ (constante)} \quad \text{Ec. (2.3)}$$

$$A = C_0 \cdot t_m = mV/q^2 \quad \text{Ec. (2.4)}$$

En la figura 2.10 se puede observar un posible ejemplo del comportamiento de la señal de salida en función del tiempo hasta que se alcanza el valor estacionario del 12,5 % mencionado anteriormente. La zona rayada es la que corresponde al área de la ecuación (2.4). Al conocer  $C_0$  y el área mediante su integración, es posible obtener el tiempo medio de residencia ( $t_m$ ), definido como momento para el cual el 50% de las partículas han atravesado ya el reactor.

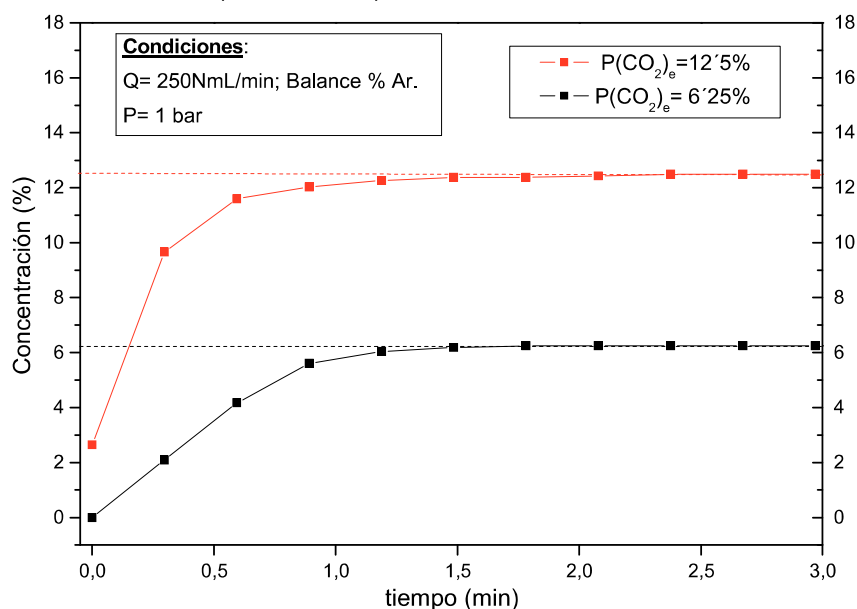


**Figura 2.10.** Curva de respuesta a entrada en escalón utilizando CO<sub>2</sub> como trazador.

En la figura 2.11 se muestra el ensayo realizado para asegurarse de la posible influencia de la concentración en la distribución de tiempos de residencia. Aunque los porcentajes son distintos, el comportamiento de las curvas es prácticamente idéntico, obteniéndose los siguientes tiempos medios de residencia:

Área ( $C_0 = 12,5\%$ ): 2,88  $\rightarrow t_m = 0,23$  min

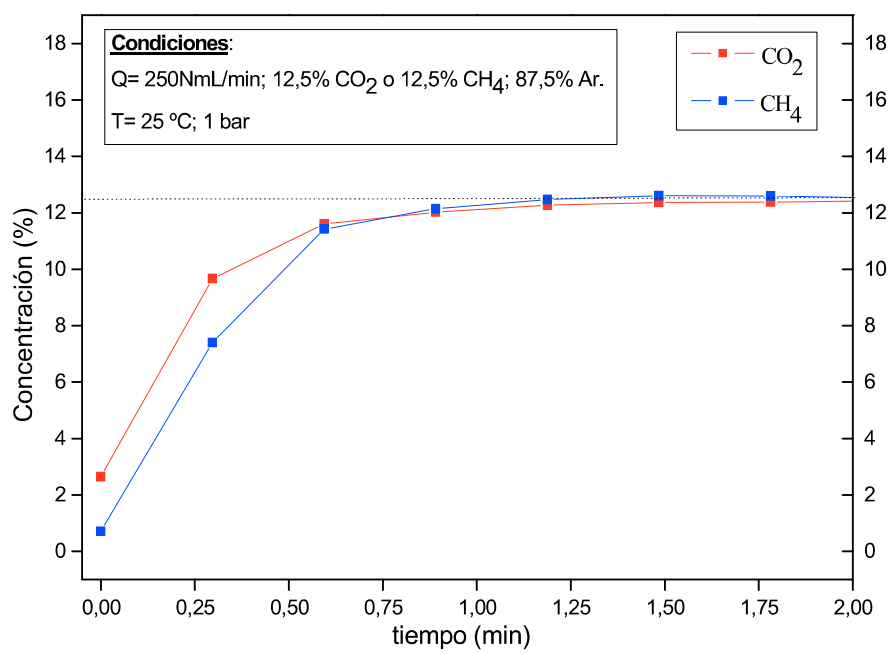
Área ( $C_0 = 6,25\%$ ): 3,06  $\rightarrow t_m = 0,49$  min



**Figura 2.11.** Respuesta del tiempo medio de residencia en base a la concentración de gas.

Se requiere aproximadamente el doble de tiempo para alcanzar la señal de 50% del gas que ya ha atravesado el reactor (tiempo medio de residencia) cuando la presión parcial alimentada es la mitad ( $P(\text{CO}_2) = 6,25\%$ ), aunque obtener el 100% para ambos casos se da en aproximadamente el mismo tiempo. Por dicha diferencia, se estableció un tiempo medio de residencia del gas en 0,36 min (22 segundos). Éste es el tiempo que se le da a la mezcla de gases hasta que se realiza el primer pinchazo, de modo que se pueda tener al menos el 50% de los gases a la salida del cromatógrafo a la hora de tomar la primera muestra.

También existe la posibilidad de que la diferencia de la difusión por ser distintos gases distintos tenga un efecto en el tiempo medio de residencia. Para ello se compararon los comportamientos para el  $\text{CH}_4$  y el  $\text{CO}_2$  (son los gases reactivos), mostrados en la figura 2.12, donde se observa los resultados para cada uno de ellos como gas trazador. La diferencia es pequeña, pudiendo ser achacada a error experimental y no a una posible variabilidad entre ellos.



**Figura 2.12.** Respuesta del tiempo medio de residencia. Variación gas alimentado.

## 3. Resultados

### 3.1. Resultados de la reacción en condiciones estándar

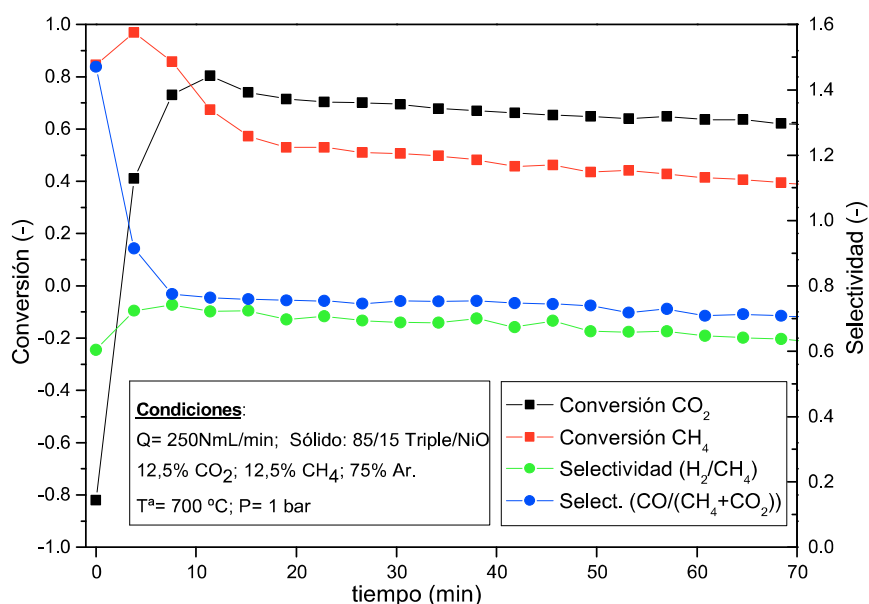
Como ya se ha descrito en los capítulos precedentes, el objetivo principal de este estudio consiste en determinar las mejores condiciones en las que podría producirse hidrógeno de alta pureza a partir de biogás. Para ello se cuenta con la reacción de *Reformado Seco* de metano, y el proceso *Steam-Iron* para producir separaciones suficientemente eficaces del hidrógeno producido, que de otro modo formarían una mezcla difícil de separar junto con el  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  no reaccionado, y el  $\text{CO}$  formado. El concepto novedoso consiste, por tanto, en la producción y separación "*in situ*", aunque diferida en el tiempo del hidrógeno producido.

Para ello se escogió el óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) con aditivos (Al y Ce) sintetizado en laboratorio, que había demostrado un buen comportamiento en estudios precedentes en la separación de hidrógeno y metano. Tal y como se describió en el capítulo de descripción experimental (figura 2.6), el óxido con aditivos ("triple") no llega a reducirse salvo hasta la especie intermedia ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Por tal motivo, resultó necesario incluir un componente adicional que actuara como catalizador para la formación de hidrógeno en la reacción de reformado seco, que consiguiera la reducción completa del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hasta Fe. El NiO fue el componente adicional escogido (Barroso-Quiroga y Castro-Luna, 2010). La proporción de NiO y óxido triple varió a lo largo del estudio, fundamentalmente debido al estudio en paralelo llevado a cabo en termobalanza (Campos, 2011).

Las condiciones de operación más representativas en el estudio son las mostradas en la figura 3.1, en las que se presenta el resultado de la reacción con una mezcla constituida por un 15% (w) de NiO y 85% (w) de óxido triple a una temperatura de 700 °C y un biogás simulado con concentraciones de 12,5% de  $\text{CH}_4$  y 12,5% de  $\text{CO}_2$  (v), con argón como componente inerte hasta completar balance.

En la figura se observan dos etapas características. La primera, que se extiende desde el comienzo de la reacción hasta rebasar aproximadamente los primeros 15 minutos de ésta, y una segunda comprendida a partir de esos 15 minutos y hasta el final del experimento.

Durante la primera etapa, se dan las reducciones de los óxidos metálicos de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y la reducción del NiO a Ni metálico. La reducción de estos óxidos se produce vía combustión del metano por el oxígeno de redox que éstos disponen. Esta conclusión puede contrastarse en la figura 3.2, con sendos cambios de pendiente que se correlacionan bien con la pérdida de peso producida durante las mencionadas reducciones de los sólidos.



**Figura 3.1.** Distribución de productos de reacción en condiciones estándar.

Asimismo, durante esta etapa transitoria, se observa un incremento en la concentración de CO<sub>2</sub> en los gases de salida, lo que justifica que durante los primeros instantes de reacción, la conversión de CO<sub>2</sub> sea negativa (no sólo no se consume dióxido, sino que incluso se produce). Lamentablemente la velocidad de muestreo del análisis cromatográfico no permite estudiar en mayor detalle este fenómeno. Estos repuntes en la concentración de CO<sub>2</sub> a la salida del reactor, coinciden con una conversión cercana al 100% del metano introducido, lo que sin duda lleva a la conclusión de que se está produciendo la mencionada combustión de metano con el oxígeno de red de los sólidos.

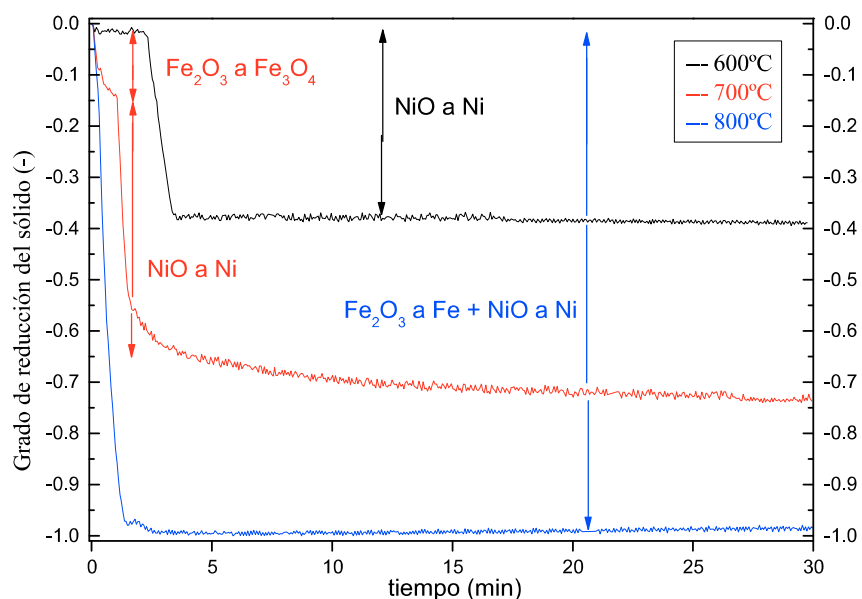
Simultáneamente con estos fenómenos, la selectividad a CO, definida como el cociente entre el flujo molar de CO y la suma de flujos molares de metano y CO<sub>2</sub>, pasa por valores máximos de 1,5, estabilizándose sobre los 15 minutos en valores ligeramente inferiores a 0,8.

La aparición de tales concentraciones de monóxido de carbono puede estar ligada a la incipiente formación de níquel metálico, elemento activo en la reacción de reformado seco.

Es previsible también que durante este periodo inicial, y como consecuencia de la formación de hidrógeno, el óxido de hierro Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (hematita) se haya convertido en hierro metálico (Fe).

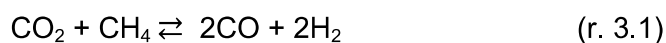
A partir del periodo inicial de 15 minutos, el perfil de concentraciones alcanza valores estables con la ligera tendencia de caída, muy probablemente ligada a la formación de residuo carbonoso (coque) que inhabilita parcialmente los centros activos del Ni metal. Este aspecto se describirá en un apartado posterior dentro de este mismo capítulo.





**Figura 3.2.** Perfiles de pérdida de peso de muestras NiO/Triple al 50% en peso a distintas temperaturas. Adaptado de [Campos, 2011].

Las selectividades a hidrógeno y monóxido de carbono rondan valores del 70%. Durante este periodo, la conversión de metano y dióxido de carbono se colocan asimismo en valores cercanos al 70%. Llama la atención, no obstante, que éstos no sean exactamente coincidentes, cuando la reacción de reformado seco implica la equimolaridad (reacción r. 3.1):



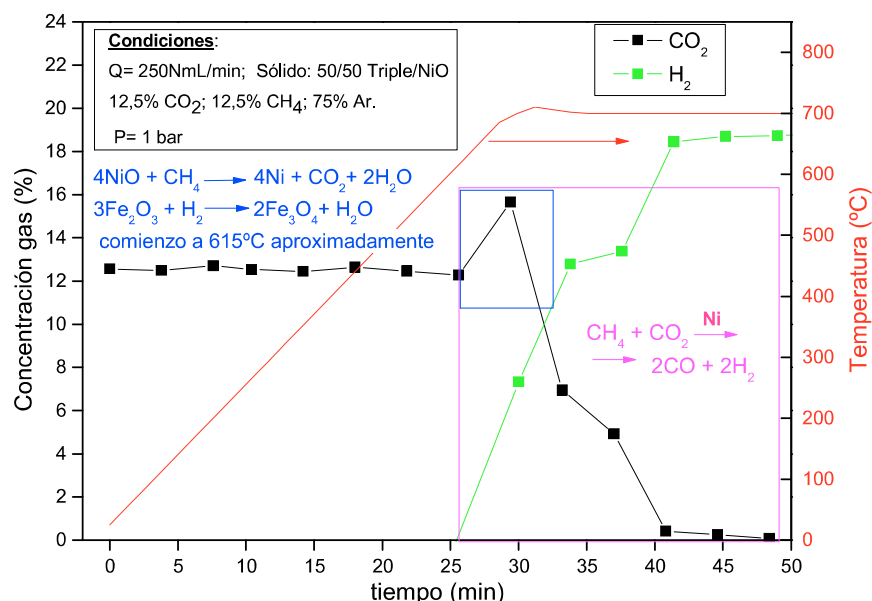
### 3.2. Comportamiento del lecho sometido a una rampa de temperatura

Como primera aproximación a las condiciones más idóneas a la que llevar a cabo la reacción de reformado seco, se llevó a cabo un experimento consistente en la introducción de una mezcla constituida por un 12,5% de  $\text{CH}_4$  y un 12,5% de  $\text{CO}_2$  (porcentajes en volumen). Ambos reactantes estaban diluidos en argón hasta completar el balance. La presión de alimentación fue aproximadamente de un bar, del mismo modo que en el resto de ensayos realizados a lo largo de todo el estudio. La rampa de temperatura comenzó a temperatura ambiente y se extendió hasta los 700 °C a razón de 5 °C/min. El sólido estaba constituido por una mezcla mecánica de óxido de níquel y triple (características de ambos ya descritas en el capítulo experimental).

Los gases de salida del reactor fueron analizados mediante cromatografía gaseosa.

En dicho experimento no se observan interacciones aparentes por parte de los reactivos (figura 3.3) hasta que se alcanza una temperatura de unos 650 °C (comienzo de los rectángulos azul y violeta), momento a partir del cual el  $\text{CH}_4$  es capaz de captar el oxígeno disponible de los óxidos metálicos presentes en el sólido.

Destacable es el pico característico en la combustión de  $\text{CH}_4$  que incrementa la presión parcial del  $\text{CO}_2$  en la señal de salida que va al cromatógrafo, estando por encima del valor de alimentación. A su vez, el  $\text{H}_2$  comienza a generarse a consecuencia del reformado seco, proporcionalmente a la disminución en la presión parcial del  $\text{CO}_2$ .

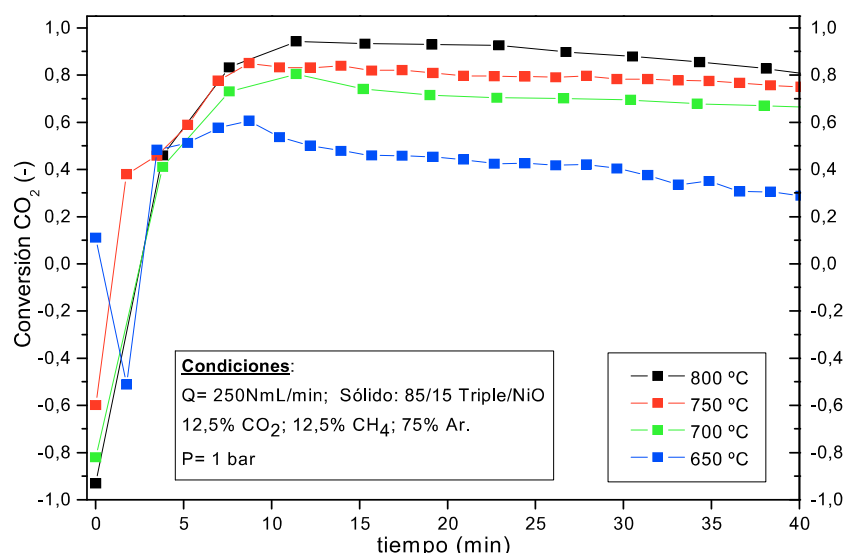


**Figura 3.3.** Composición de los gases de salida en experimentos con rampa de temperatura.

### 3.3. Efecto de la temperatura de reacción

Una vez analizado el comportamiento de la mezcla mediante el experimento en rampa de temperatura, y a la vista de sus resultados, se realizaron modificaciones en la temperatura de operación para observar su efecto sobre el conjunto de las reacciones presentes, manteniendo el resto de condiciones constantes.

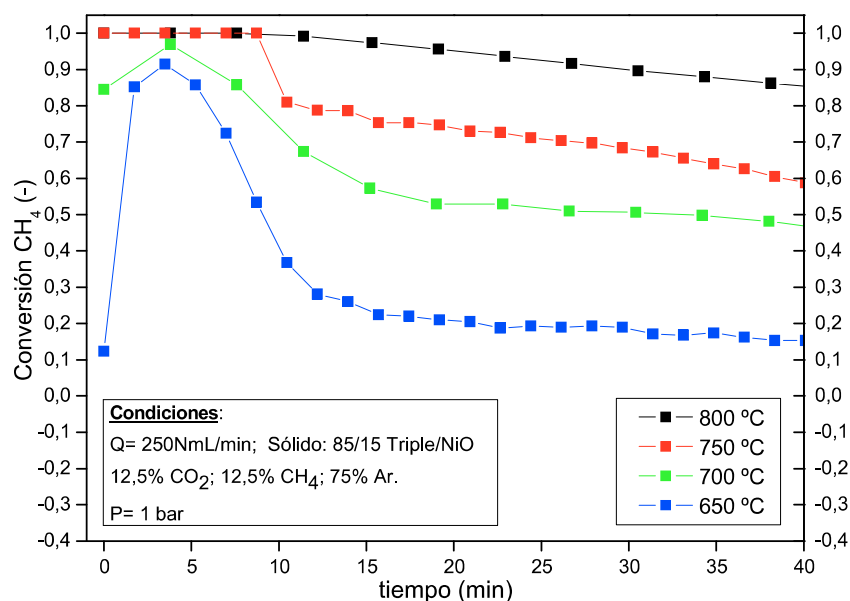
Como se muestra en las figuras 3.4 y 3.5, al incrementar la temperatura a la que opera el reactor se favorece la reactividad, incrementando de este modo las conversiones de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. En los primeros instantes de reacción, para temperaturas iguales o superiores a 700 °C se comienza con conversiones negativas como consecuencia de la generación de CO<sub>2</sub>. En cambio, para 650 °C se tiene un primer punto con una conversión muy baja y en la siguiente muestra cromatográfica se pasa a la característica producción de éste, aunque en menor medida que en el resto de temperaturas. Es un ejemplo claro de cómo la velocidad de reacción se ve afectada por la temperatura, de modo que la oxidación del CH<sub>4</sub> no se da en los primeros instantes de reacción, sino que sufre un cierto retraso en el tiempo.



**Figura 3.4.** Efecto de la temperatura de operación sobre la conversión de CO<sub>2</sub>.

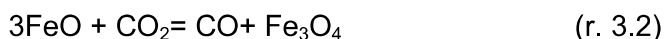
Una vez superados los primeros instantes de reacción, momento a partir del cual se obtienen los máximos de conversión, se puede observar el efecto de la temperatura durante el reformado seco. La reactividad aumenta, sobre todo en el paso de 650 a 700 °C, pero tiene a su vez el inconveniente de una mayor desactivación del catalizador cuando la reacción se prolonga en el tiempo, puesto que la conversión de CO<sub>2</sub> para 800 y 750 °C, tiende hacia la de 700 °C, mientras que ésta última se mantiene relativamente constante.

En cambio, cuando la temperatura de operación es de 650 °C, la tendencia no es similar a la que presenta a 700 °C, con una supuesta menor desactivación. Su comportamiento se asemeja más a los casos de 750 y 800 °C. Esto puede ser debido a que la temperatura es suficientemente baja como para que la velocidad de reacción también lo sea. Este mismo efecto puede observarse en la figura que representa la conversión del CH<sub>4</sub> en función de la temperatura (figura 3.5), donde puede ser aplicado para el CH<sub>4</sub> lo anteriormente expuesto para el CO<sub>2</sub>, con la salvedad del caso de 650 °C, donde su reactividad tiende a cero rápidamente, independiente de la conversión que está sufriendo el CO<sub>2</sub> en el mismo proceso.

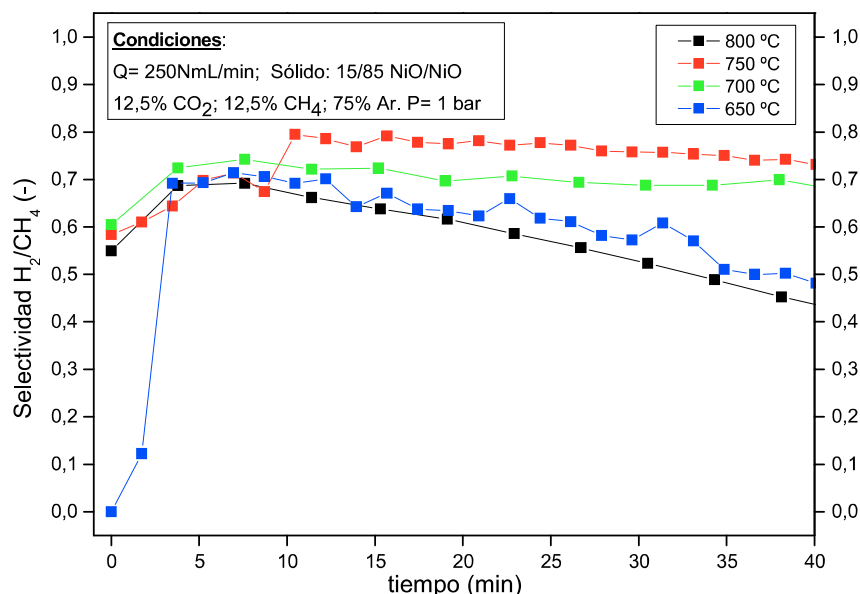


**Figura 3.5.** Efecto de la temperatura de operación sobre la conversión de CH<sub>4</sub>.

La rápida pérdida de reactividad a 650 °C puede ser justificada por dos razones. En primer lugar, como consecuencia de que el CH<sub>4</sub> deja de encontrarse con el reservorio de oxígeno presente en el sólido, lo que le obliga a dejar de consumirse en su mayor parte, reaccionando únicamente con CO<sub>2</sub> (el cual sigue la misma tendencia), aunque con una menor conversión de la que cabría esperar. Otra posible explicación sería considerar una nueva reacción no contemplada entre el CO<sub>2</sub> y el sólido para dar CO (r. 3.2), y que en este caso, al encontrarse con el sólido que se va reduciendo paulatinamente, se fomenta que se prolongue más en el tiempo al existir la competencia entre oxidación por un lado y la reducción por el otro.

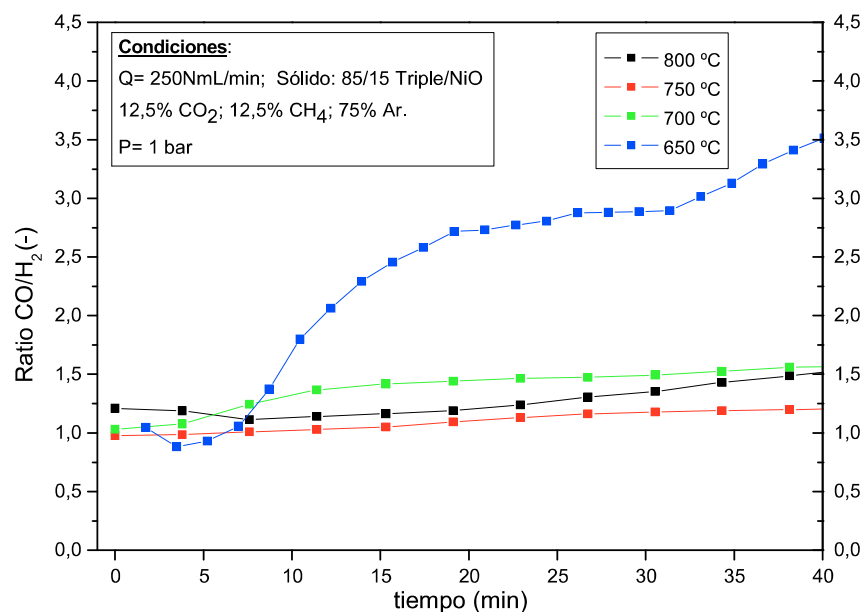


Las selectividades a H<sub>2</sub> obtenidas a diferentes temperaturas se muestran en la figura 3.6. En ella se puede observar como la tendencia general es la de aumentar la selectividad a hidrógeno conforme lo hace la temperatura, hasta que a los 800 °C prácticamente cae a la misma curva que cuando se opera a 650 °C



**Figura 3.6.** Efecto de la temperatura sobre la selectividad a H<sub>2</sub>.

La mejor forma de observar dichas reacciones (el reformado seco como la oxidación del sólido por parte del CO<sub>2</sub>) es mediante la observación del ratio CO/H<sub>2</sub> mostrada en la figura 3.7. Teóricamente debería mantenerse en el valor unidad, siempre y cuando sólo hubiese reformado seco (CO/H<sub>2</sub> en relación 1 a 1). En general se observa que la tendencia es a obtener una mayor producción de CO frente a H<sub>2</sub> como consecuencia de la formación extra de CO a partir de la oxidación del sólido previamente reducido en la etapa inicial de oxidación del CH<sub>4</sub>. El comportamiento que se desvía de la norma establecida por el resto de temperaturas estudiadas es el de 650 °C. Como se explicó anteriormente, el hecho de que la temperatura dificulte la reacción de reformado seco y que no esté nada favorecida, provoca que el sólido se vaya reduciendo más lentamente y por tanto, la tendencia a reoxidarlo se da más tarde, hasta que se descompensa totalmente a causa de la baja producción de H<sub>2</sub> proveniente del reformado seco.



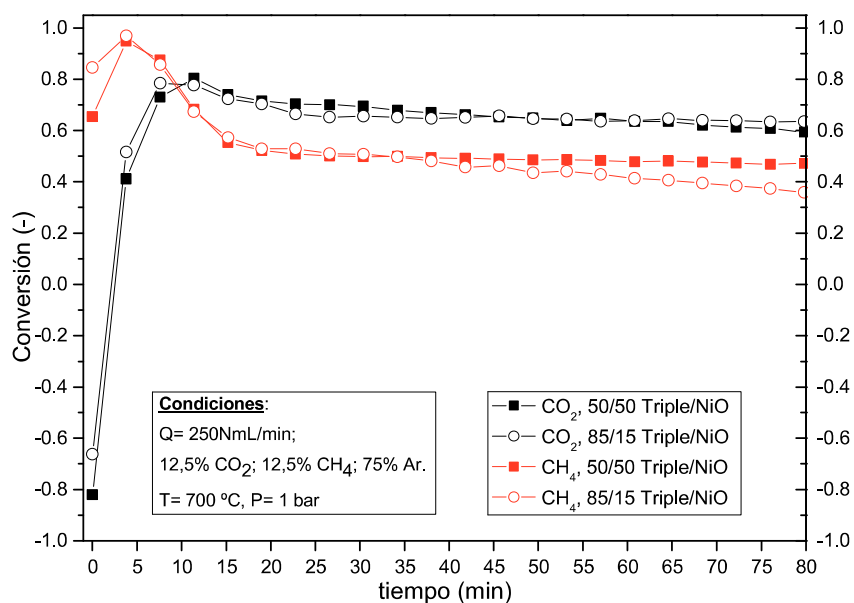
**Figura 3.7.** Efecto de la temperatura sobre la ratio CO/H<sub>2</sub>.

### 3.4. Efecto de la proporción de especies metálicas en el sólido

Para corroborar la hipótesis planteada en los apartados previos sobre el efecto de variar la cantidad de óxidos de níquel presentes en la muestra, se llevaron a cabo experimentos variando la proporción entre el óxido de níquel y el óxido triple. En todos los experimentos se mantuvo constante la masa total de sólido.

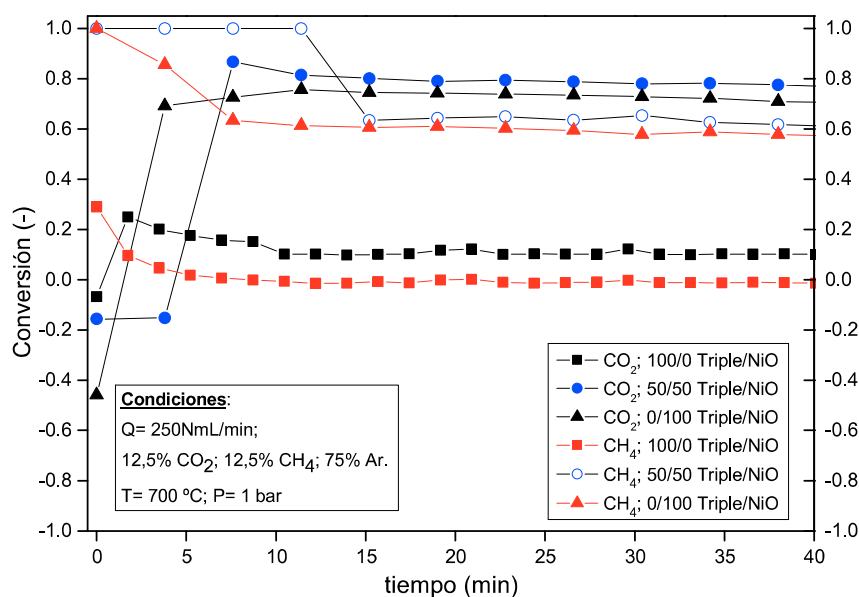
En la figura 3.8 se muestra el resultado del análisis de los gases de salida del reactor. Al igual que ocurriera en la figura 3.1, durante los primeros quince minutos se aprecia una variación considerable tanto en la conversión de metano como la de dióxido de carbono. Claramente, su comportamiento está desligado y no se corresponde con la reacción de reformado seco. Durante estos primeros minutos, es previsible que se produzca la reducción de la hematita en magnetita, y del NiO en níquel metálico, para posteriormente mantener un perfil con ligera caída a lo largo del experimento. En este periodo, la magnetita se estaría transformando en hierro debido a la reducción con el hidrógeno formado durante el reformado seco.

Los resultados de sólidos de distinta composición no muestran grandes variaciones hasta que el tiempo de reacción supera los 40 minutos, momento a partir del cual surge un ligero desdoblamiento en la conversión de metano que parece agrandarse conforme aumenta el tiempo. Por tanto, una disminución en la cantidad de Ni disponible para mantener la reacción de reformado seco, parece traducirse en un consumo de metano ligeramente inferior. Esta hipótesis se corroborará en apartados posteriores.



**Figura 3.8.** Variaciones en la proporción de sólido mezcla de Triple/NiO.

Otro análisis con el mismo objetivo consistió en observar la influencia de cada uno de los dos sólidos “puros” que conforman la mezcla mecánica. Ambos se han comparado respecto al sólido consistente en una mezcla 50/50.



**Figura 3.9.** Análisis de resultados con óxidos puros (no mezclados) y su comparación con la composición 50/50 en peso de éstos.

Los sólidos puros, Triple y NiO, representados como 100/0 y 0/100 respectivamente en la figura 3.9, ofrecen información muy interesante respecto a su comportamiento frente a la mezcla gaseosa.

El óxido triple muestra una ligera actividad durante los primeros 5 minutos, pasando posteriormente a un comportamiento estable en el que la conversión de metano es cero, y la de dióxido de carbono inferior al 10%. Muy previsiblemente, este valor se corresponda con una conversión igualmente nula. Este resultado también se corroboró en estudios previos en termobalanza (Campos et al., 2011).

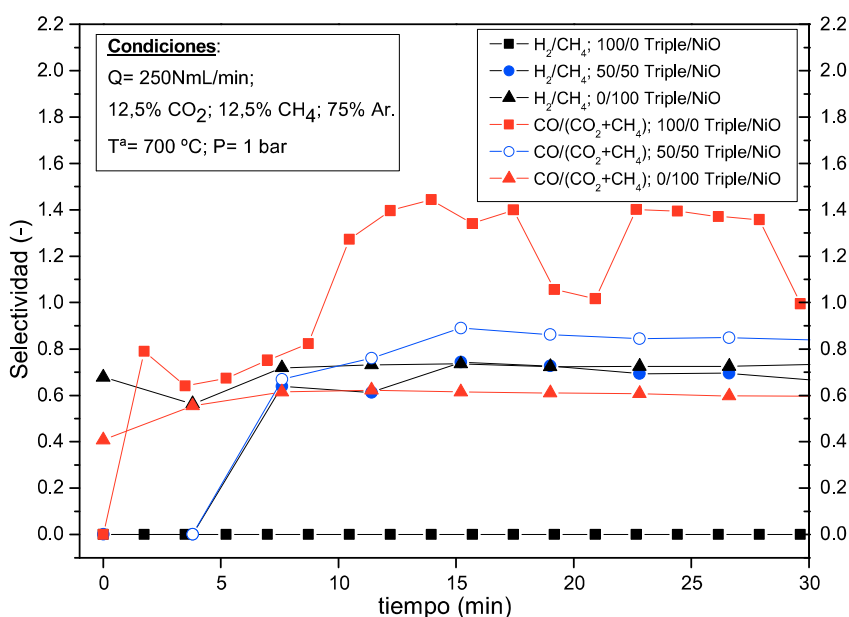
Sin embargo, en el caso del estudio sobre óxido de níquel puro (0/100) el comportamiento es distinto. Durante los primeros quince minutos, el óxido de hierro se reduce, previsiblemente por combustión del metano con oxígeno de la red del sólido, con valores de conversión negativos para el  $\text{CO}_2$  como consecuencia de la producción de éste en vez de consumirse por reformado seco. Paralelamente, la conversión de metano es del 100%, pasando junto con la del  $\text{CO}_2$  a estabilizarse en valores de conversión entorno al 60%.

Las curvas correspondientes a la mezcla con igual proporción de masa de óxidos (50/50) muestran un comportamiento similar al caso en el que sólo se usa  $\text{NiO}$ . Aunque los valores, tanto para el  $\text{CH}_4$  como para el  $\text{CO}_2$ , son ligeramente superiores. La explicación podría hallarse en los siguientes aspectos:

- el elemento activo en la reacción de reformado seco es el óxido de níquel y no el óxido de hierro. Hecho que ha quedado suficientemente demostrado en bibliografía (Barroso-Quiroga y Castro-Luna, 2010).
- el sólido con óxido de hierro consigue conversiones ligeramente superiores, posiblemente motivado por el progresivo consumo de hidrógeno por parte del óxido triple, que desplazaría la reacción “ligeramente” respecto al correspondiente con óxido de níquel puro. En todo caso, y respecto a este punto, la variación de concentraciones está dentro del rango de indeterminación del análisis y esta hipótesis debería ser suficientemente contrastada por otros medios.

Complementariamente, la figura 3.10 muestra los resultados del análisis de los productos esperados en la reacción: hidrógeno y monóxido de carbono. Si no hay presencia de  $\text{Ni}$  en la muestra, el reformado seco no se da, y por tanto, la única reacción posible es la donación de oxígenos por parte del óxido, de modo que se produzca  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  al reaccionar con el  $\text{CH}_4$ , que actúa como reductor.

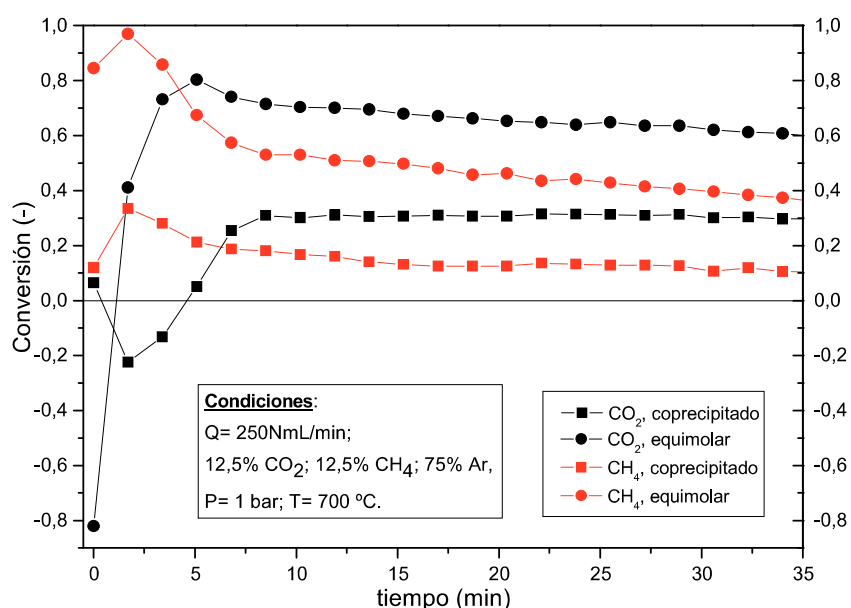
En el caso opuesto, donde únicamente se utiliza  $\text{NiO}$ , el reformado seco está presente, puesto que hay conversiones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  (Figura 3.9), así como producción de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  (figura 3.10).



**Figura 3.10.** Variaciones en la proporción de mezcla de Triple/ $\text{NiO}$ . Selectividades.

Finalmente, se decidió sintetizar un sólido “*coprecipitado*” que tuviera la misma relación estequiométrica entre NiO y óxido triple. En este caso se comparó con un sólido producido por mezcla mecánica de los óxidos en relación estequiométrica (mol a mol) para compararlos correctamente.

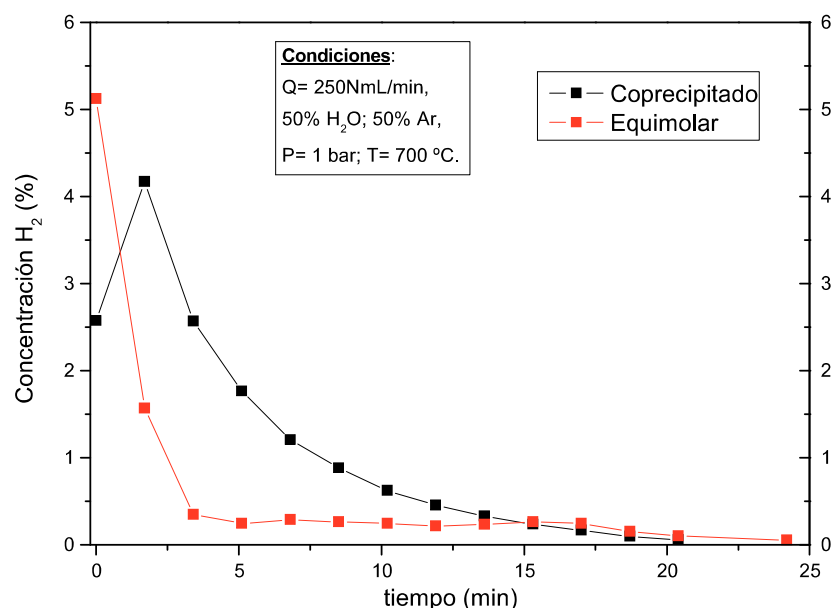
La comparativa se presenta en la figura 3.11, en la que se observa la baja actividad del sólido sintetizado mediante coprecipitación. Se entiende por su mayor grado de cristalización, que en este caso, el sólido encuentre una mayor dificultad para desprenderse de los oxígenos que lo componen y así poder oxidar al CH<sub>4</sub> en la formación de CO<sub>2</sub>. Independientemente, las conversiones son menores en coprecipitación, y comparten la misma diferencia de conversión entre ellas, lo que indica que las reacciones se dan en ambas, pero en menor proporción. Este hecho condujo a mantener el uso del sólido mediante mezcla mecánica como mejor candidato en futuros estudios.



**Figura 3.11.** Comparación entre sólido coprecipitado y en mezcla mecánica. Conversiones.

Aparte de la reacción de reformado seco, otro objetivo de estudio es el del comportamiento del sólido en la fase de oxidación con H<sub>2</sub>O tras haber realizado el reformado seco, ensayo mostrado en la figura 3.12. En general no cumple las expectativas, puesto que solamente se recupera algo más del 12% del oxígeno que se podría llegar a incorporar al sólido partiendo de reducción completa. En el caso de sólido sintetizado por coprecipitación, la oxidación mejora sustancialmente hasta aproximadamente el 22% del oxígeno teórico.



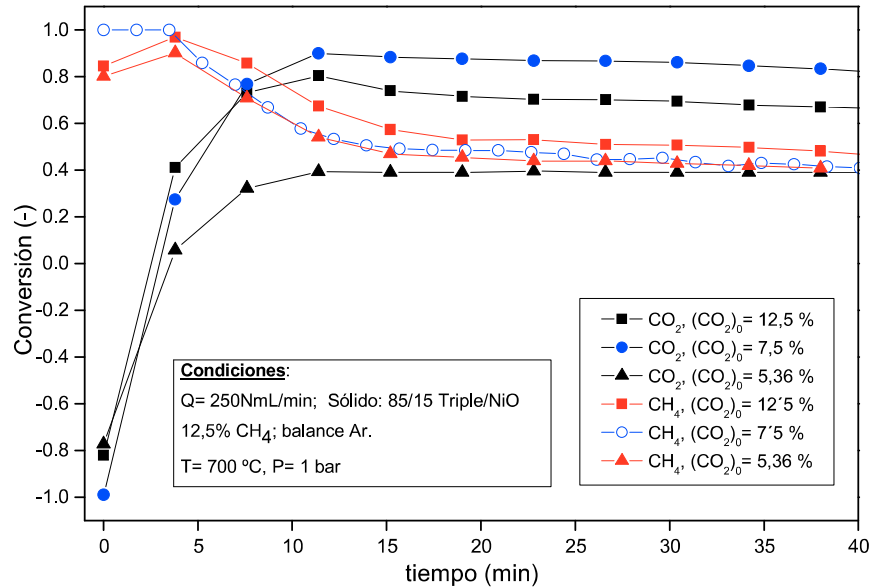


**Figura 3.12.** Oxidación con H<sub>2</sub>O de los sólidos anteriores. Concentración H<sub>2</sub>.

### 3.5. Efecto de la presión parcial de CO<sub>2</sub> en la alimentación

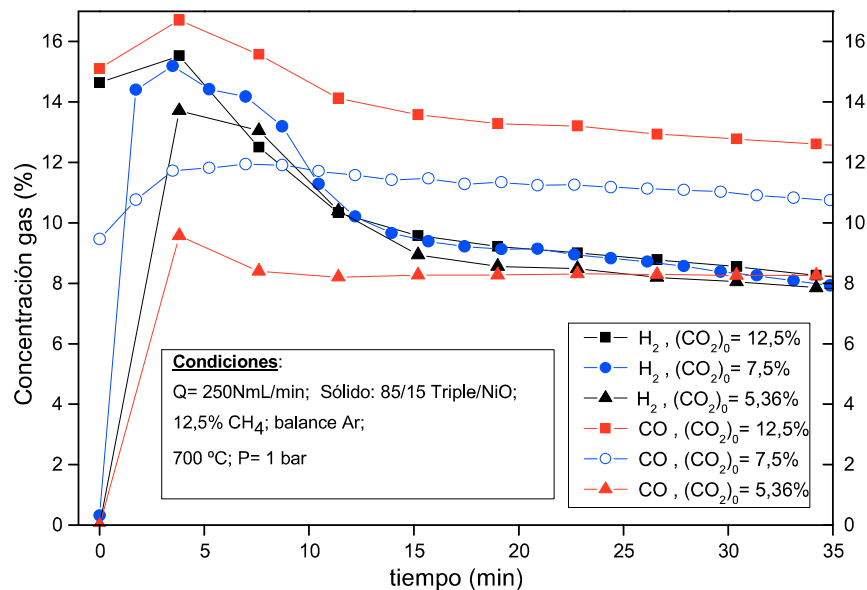
Como consecuencia de la bibliografía consultada, y puesto que las proporciones de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> en corrientes de biogás (ver composiciones en la tabla 1.1) suelen ser más ricas en CH<sub>4</sub> que en CO<sub>2</sub>, pareció adecuado investigar el comportamiento del reformado seco en los supuestos en los que la proporción de CO<sub>2</sub> a la entrada se viera reducida frente al total de la alimentación.

La figura 3.13 muestra de nuevo dos zonas bien definidas. La parte inicial (primera toma de muestra), donde se obtienen conversiones de CO<sub>2</sub> muy similares en todos ellos, lo que es posible al mantener la cantidad de oxígeno de red disponible en el sólido al permanecer éste invariante, y que conduce a producir aproximadamente la misma cantidad de CO<sub>2</sub> en los distintos ensayos. Por otra parte está, la zona que se extiende a partir de los quince minutos, en la que el comportamiento es aproximadamente estable con el tiempo, y en el que se aprecia una ligera tendencia de caída de las conversiones, posiblemente ligada a una desactivación del catalizador. Cada vez se alimenta menos CO<sub>2</sub> al sistema, por lo que se convierte en el reactivo limitante, de ahí que su conversión aumente, pero sólo aparece un máximo en la conversión de dióxido de carbono cuando la proporción de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> es de 7,5/12,5% (v), para posteriormente caer drásticamente al alcanzar el valor de 5,36% de CO<sub>2</sub> introducido al reactor.



**Figura 3.13.** Variación en la presión parcial del  $\text{CO}_2$  alimentado. Conversiones.

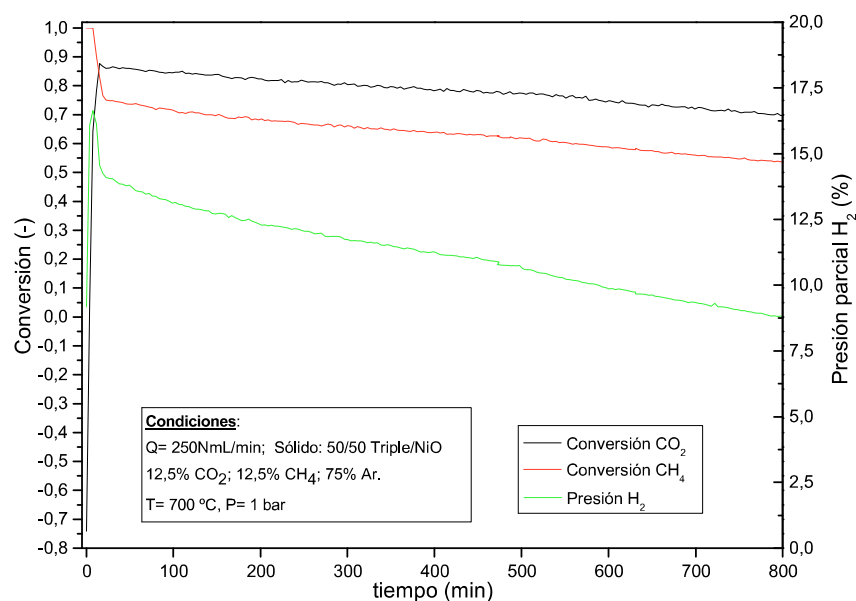
La caída mencionada en la figura anterior se ve justificada en la 3.14, donde se observa que la producción de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  es casi idéntica a partir de los 15 minutos de reacción, con un ratio cercano a uno de estos componentes, lo que previsiblemente se relaciona con reformado seco y no con posibles reacciones secundarias.



**Figura 3.14.** Variación en la presión parcial del  $\text{CO}_2$  alimentado. Concentraciones de productos.

### 3.6. Estudio de la desactivación del catalizador

Es conocido que en toda reacción heterogénea en la que intervenga un sólido como catalizador se encuentra limitada por la actividad de éste último. Puesto que no se conoce su comportamiento para tiempos prolongados de operación, se hizo trabajar al sólido durante más de 10 horas, de modo que se pudiera observar su eventual pérdida de actividad en función del tiempo, tal como se muestra en la figura 3.15.



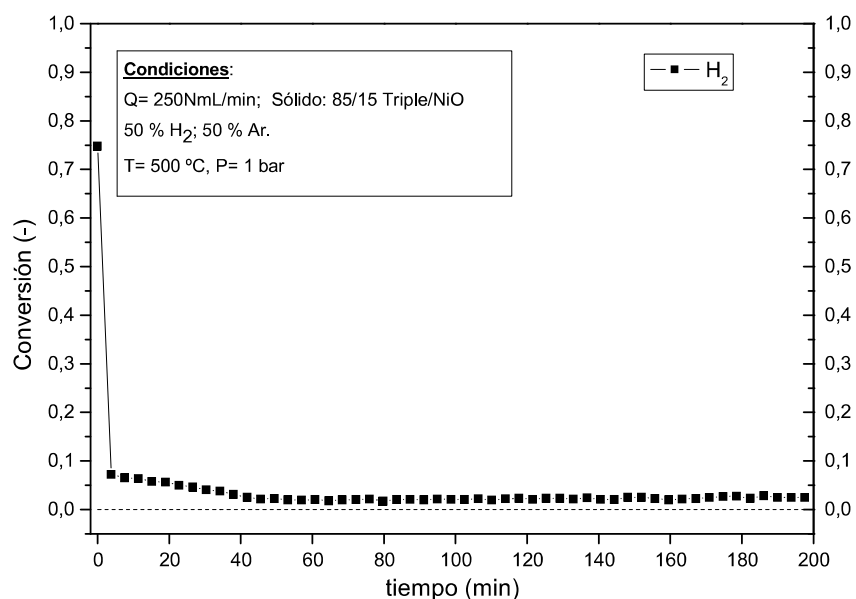
**Figura 3.15.** Comportamiento del sólido en tiempos prolongados de reformado seco.

Si se considera como estado estacionario el momento en el que se ha dejado atrás la formación de CO<sub>2</sub> por parte del CH<sub>4</sub>, entonces la conversión de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> es de 0,73 y 0,86 respectivamente. Es a partir de este momento en el que se puede observar el reformado seco sin otras reacciones que causen interferencia, de modo que se produce pérdida de actividad en el níquel metal (catalizador activo), produciéndose un descenso de la conversión de 0,21 para el CH<sub>4</sub> y 0,18 en el caso del CO<sub>2</sub>. Cabe pensar, además, que durante este periodo, el óxido de hierro se ha ido reduciendo desde la fase magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) hasta hierro metálico, como consecuencia de la presencia de H<sub>2</sub> en el medio que lo haga posible.

El descenso en la producción de H<sub>2</sub> es mayor que la correspondiente al CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> a causa de que en la reacción de reformado seco están 1 a 2, por lo que descensos en la actividad de la mezcla de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> afectan doblemente a la formación del hidrógeno y el monóxido de carbono.

### 3.7. Efecto de la reducción previa con H<sub>2</sub> sobre el reformado seco

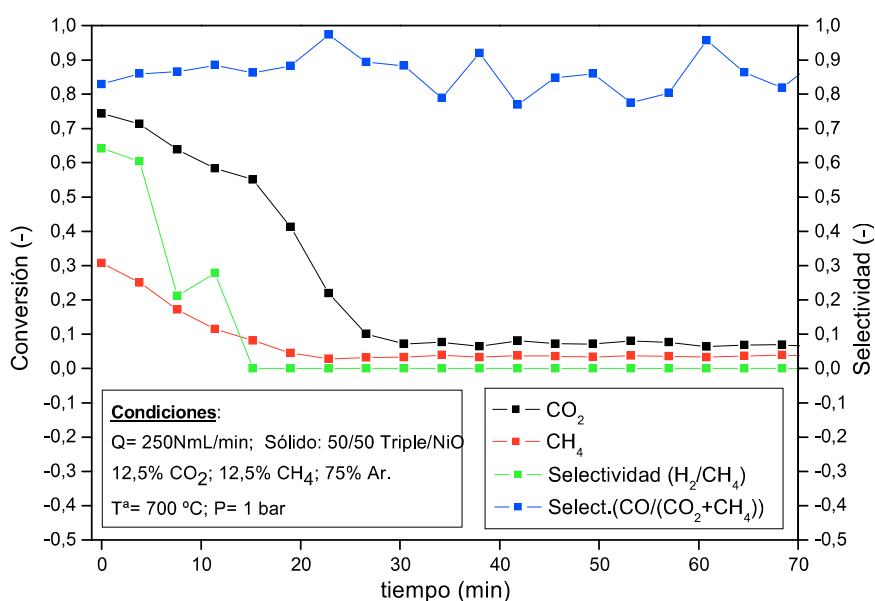
Como se había comentado previamente, la reacción de reformado seco se ve afectada por la “donación” de oxígeno por parte de los óxidos metálicos en la combustión del CH<sub>4</sub>. Para eliminar dicho efecto, se presenta en la figura 3.16 una reducción previa del sólido, utilizando una corriente al 50% (v) en H<sub>2</sub> a una temperatura de 500 °C (temperatura escogida basada en las reducciones observadas en el capítulo 2.3. Termobalanza) durante aproximadamente 3 horas, tiempo considerado suficiente para que la reducción haya finalizado. Como comprobación se asegura que la concentración de H<sub>2</sub> a la salida del reactor sea aproximadamente igual a la alimentada.



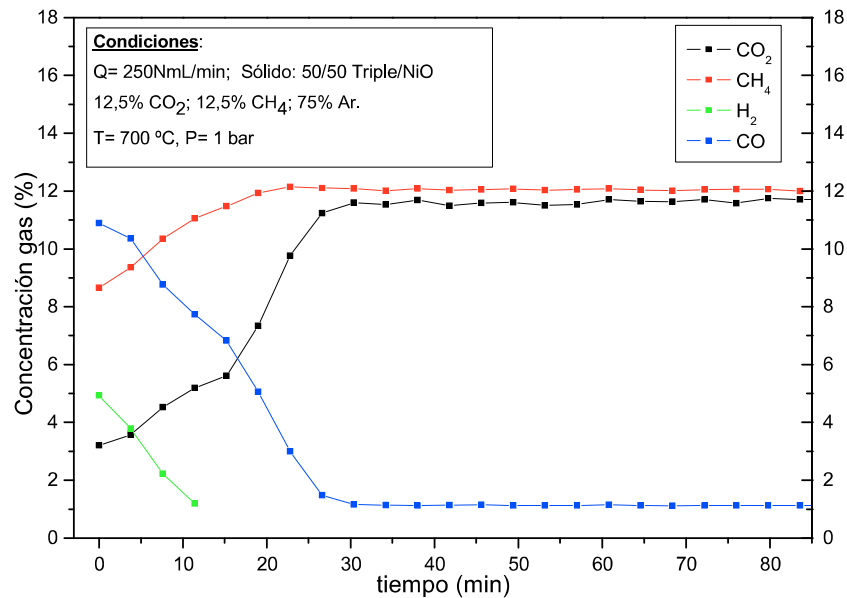
**Figura 3.16.** Reducción del sólido con H<sub>2</sub>. Conversión H<sub>2</sub>.

Una vez realizada dicha etapa previa, se alimentan ambos reactivos, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, en proporción 1:1 para propiciar la reacción de reformado seco. Los resultados obtenidos son mostrados en la figura 3.17, donde se observa la formación de hidrógeno que no dura más allá de los 10 primeros minutos, obteniéndose posteriormente trazas de éste. Este hecho no es habitual, puesto que en la mayoría de los ensayos de reformado seco se tiene una vida útil del catalizador prolongada en el tiempo, sin llegar a desactivarse completamente en ningún caso.

Por otro lado, la producción de CO perdura 3 veces más en el tiempo que la de H<sub>2</sub>. Una posible causa de este efecto es que el H<sub>2</sub> se siga produciendo junto con CO por parte de la reacción de reformado seco, pero es consumido en la reducción del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y su posterior paso a Fe, si es que no se ha cedido todo el oxígeno posible en la fase previa de reducción con H<sub>2</sub>, de ahí que no aparezca y el CO si lo haga durante un periodo relativamente largo de tiempo.



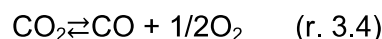
**Figura 3.17.** Reformado seco con pre-etapa de reducción con H<sub>2</sub>. Conversiones y selectividades.



**Figura 3.18.** Reformado seco con pre-etapa de reducción con H<sub>2</sub>. Concentraciones.

La otra alternativa es la posibilidad de que el propio sólido recuperase en parte el oxígeno por parte del CO<sub>2</sub>. Esta suposición se basa en que en los ensayos realizados en reformado seco, el ratio CO/H<sub>2</sub> tiende a ser superior a uno, que unido al hecho de que exista una mayor conversión de CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub> incrementa sus posibilidades de ser cierta.

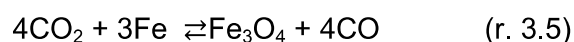
Si se desea conocer la cantidad de CO formado a partir de CO<sub>2</sub> en la regeneración parcial del sólido, y suponiendo que el H<sub>2</sub> solamente procede del reformado seco, basta con restar al área de CO la de H<sub>2</sub> en la figura 3.18. Dicho resultado multiplicado a su vez por el caudal alimentado, da como resultado la cantidad de CO formada sin considerar al reformado seco. Una vez realizada la conversión a moles, por estequiometría se puede obtener la relación CO/CO<sub>2</sub> (r. 3.4), y con ésta a su vez la de oxígeno formado, la cual será directamente aplicable a la cantidad máxima teórica que puede llegar a aceptar el sólido (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por termodinámica).



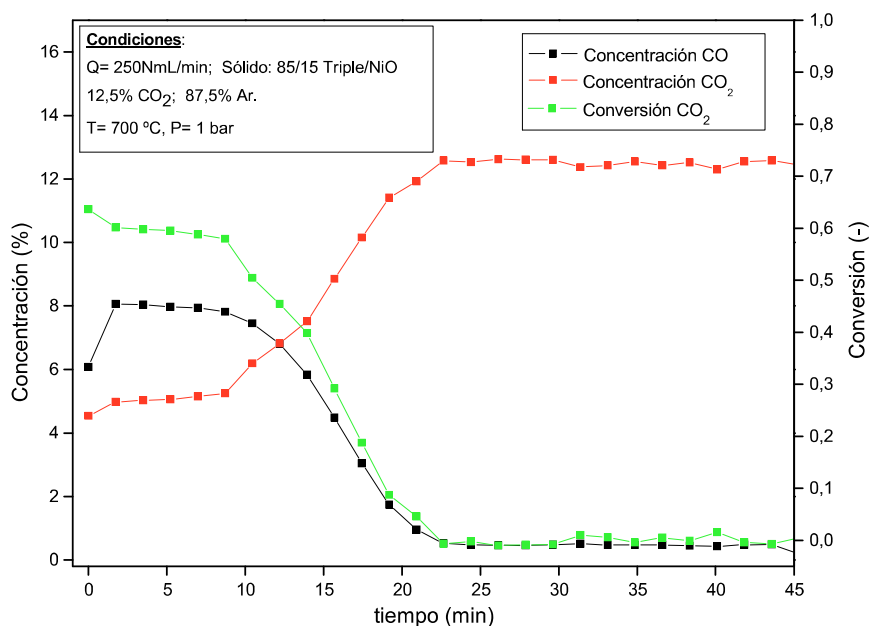
Según lo descrito anteriormente y mediante los cálculos que se muestran en el Anexo K. *Cálculos relativos a la reacción entre CO<sub>2</sub> y compuestos metálicos para dar CO*, se obtienen 0,01329 moles de CO formados (misma cantidad que de oxígeno atómico producido y que se incorpora al sólido).

### 3.8. Efecto oxidante del CO<sub>2</sub> sobre las especies metálicas

Para sustentar la hipótesis previamente mencionada en la que se produce CO a partir del CO<sub>2</sub> y el sólido (r. 3.5), se optó por realizar los pasos realizados en el apartado anterior, pero sustituyendo la mezcla CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> por CO<sub>2</sub>, evitando así cualquier posible interferencia a causa de reacciones de combustión parcial de CH<sub>4</sub> o del propio reformado seco en los que se pudiese generar H<sub>2</sub> y sobre todo CO<sub>2</sub>.



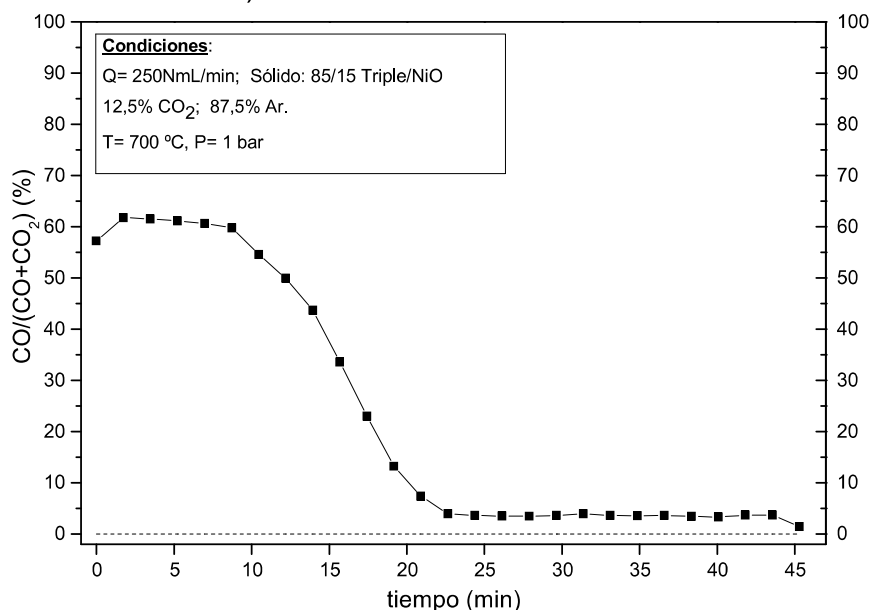
Una vez realizada la reducción previa con  $H_2$  al 50%, se alimentó el  $CO_2$  a la misma presión parcial que la que se alimentaría al reactor en el caso de hacer un reformado seco estándar. Los resultados obtenidos por cromatografía de gases se muestran en la figura 3.19.



**Figura 3.19.** Poder oxidante del  $CO_2$ . Concentraciones y conversión.

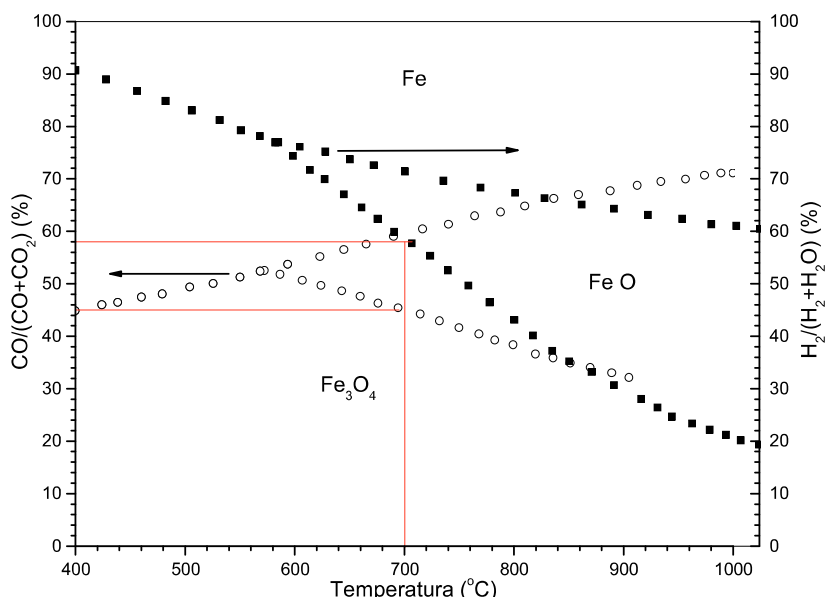
Ésta muestra un comportamiento muy similar al obtenido en la reacción de reformado seco previamente mencionada, a excepción de la ausencia de  $H_2$  al no ser alimentado  $CH_4$ .

Operando del mismo modo que el apartado 3.7, se obtiene una cantidad total de 0,0119 moles de CO formados (misma cantidad de **oxígeno atómico**), lo que supondría un error de aproximadamente un 10% (0,0107 son los moles máximos teóricos que contiene el sólido).



**Figura 3.20.** Evolución temporal de la proporción de CO frente al total de carbono presente.

La figura 3.20 muestra la proporción de CO frente a la mezcla de CO y CO<sub>2</sub>. De este modo se pueden comparar los resultados obtenidos con los del diagrama de Baur-Glaessner (figura 3.21), donde se representan los equilibrios entre las distintas especies que puede formar el Fe en función de la temperatura y de la proporción del CO en la mezcla. El paso de Fe a FeO a 700 °C parece claro, puesto que se alcanza el equilibrio teórico de aproximadamente el 60% del CO sobre la mezcla durante casi 10 minutos. A partir de ese momento la concentración decae, lo que puede indicar que se opera por debajo del equilibrio o que se ha alcanzado el siguiente cambio de estado de oxidación por parte del Fe, de modo que se alcance la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).



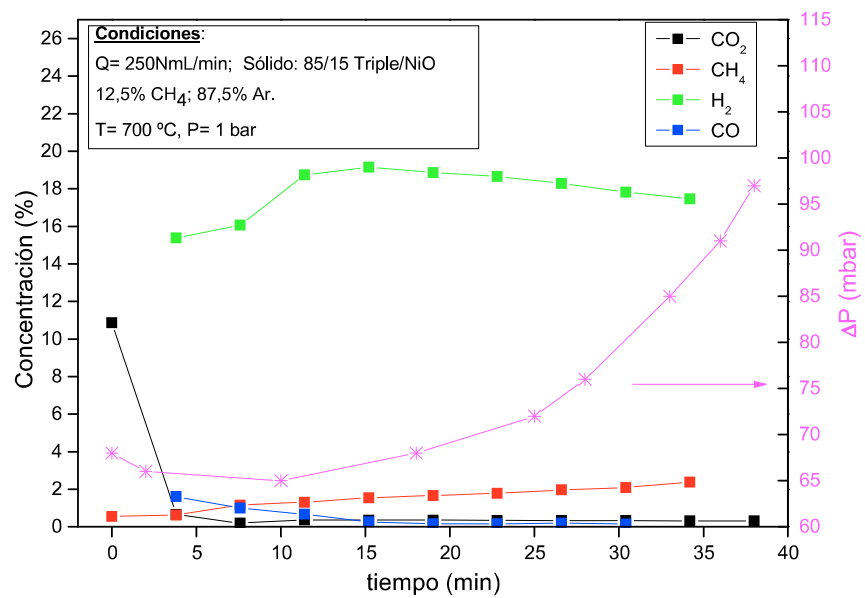
**Figura 3.21.** Diagrama de Baur-Glaessner para óxidos de hierro.

### 3.9. Efecto de producción de H<sub>2</sub> por descomposición térmica del CH<sub>4</sub>

Por contraposición al estudio descrito en el apartado anterior, la figura 3.22 muestra el efecto de alimentar únicamente una corriente de metano diluido (en ausencia de CO<sub>2</sub>), manteniendo el resto de las condiciones y balanceando el argón para completar los 250 NmL/min de caudal alimentado.

El resultado muestra los porcentajes de los distintos gases (eje de ordenadas izquierdo). Por otro se muestra la variación de presión a la entrada del reactor (eje ordenadas derecho). En los primeros minutos de la reacción se produce la reducción característica de la hematita a magnetita y del óxido de níquel por parte del CH<sub>4</sub>, con la consiguiente formación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. A partir de ese momento, y en ausencia del CO<sub>2</sub> para reaccionar con el CH<sub>4</sub> por medio del reformado seco, se tiene una clara deposición de coque por descomposición térmica del CH<sub>4</sub>.

La descomposición lleva emparejada una considerable producción de hidrógeno en los gases de salida. Asimismo, la presión en el reactor comienza a experimentar un incremento en forma exponencial (línea magenta) hasta el punto en el que la instalación alcanza aproximadamente un  $\Delta P$  de 100 mbar y fallan las conexiones (fin del ensayo). También se observó un descenso paulatino en la producción de H<sub>2</sub> después de alcanzar su máximo, de igual modo que cada vez se consume en menor grado el CH<sub>4</sub> alimentado.



**Figura 3.22.** Descomposición de CH<sub>4</sub> con el sólido. Formación de coque.



## 4. Conclusiones

Como conclusiones finales de los resultados descritos, pueden enumerarse las siguientes:

El sólido consistente en una mezcla mecánica de composición 85/15 (% en peso) de Triple/NiO, es el más adecuado frente al resto de sólidos analizados. Presenta la mayor cantidad de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  disponible para incrementar al máximo la generación  $\text{H}_2$  de alta pureza, además de mantener una buena velocidad de reacción de reformado seco. En el caso de que solamente se tuviese en cuenta la formación de  $\text{H}_2$  durante la regeneración del óxido mediante  $\text{H}_2\text{O}$ , el sólido idóneo sería el obtenido mediante coprecipitación, por ser el que más destacó en este campo.

En el estudio del efecto de la temperatura, se han observado variaciones significativas en el comportamiento del reformado seco. Si se opera a 650 °C, las condiciones se encuentran en el límite de operabilidad para producir el reformado seco (velocidad de reacción prácticamente nula), por lo que presenta un comportamiento ciertamente mitigado frente al resto de temperaturas estudiadas. Por el contrario, a partir de aproximadamente 700 °C y para temperaturas mayores, se produce un aumento de la reactividad de la mezcla. Por contraposición, esa mayor reactividad se ve perjudicada por la desactivación del catalizador, más acusada para tiempos de operación largos.

El mecanismo más plausible por el que se produce la reducción de los óxidos metálicos consiste en una primera etapa de oxidación del metano por el oxígeno del óxido, correspondiéndose con la reducción de la hematita a magnetita. A continuación se produce la reducción del óxido de níquel, que una vez reducido constituye la fase catalítica activa.

El níquel metálico es capaz de catalizar la reacción de reformado seco que genera monóxido de carbono e hidrógeno en relación equimolar. Esta mezcla, de alto poder reductor, es capaz de reducir la fase magnetita a hierro metálico.

Se ha constatado asimismo el carácter oxidante del  $\text{CO}_2$  presente en la mezcla gaseosa. Para separar los efectos reductor (aportado por el metano), y oxidante (por el dióxido de carbono), se llevaron a cabo experimentos con una reducción previa de los óxidos con hidrógeno. La oxidación del hierro a magnetita se evidenció mediante el análisis de cantidades crecientes de monóxido de carbono en los gases de salida del reactor.

Este efecto oxidante puede atenuarse si la composición de la corriente de alimentación tiene una proporción menor de dióxido de carbono que la utilizada como proporción estándar. Si se disminuye la concentración de  $\text{CO}_2$  frente al  $\text{CH}_4$  alimentado hasta una relación de 12,5% de  $\text{CH}_4$  y 5,36% de  $\text{CO}_2$ , el poder oxidante del  $\text{CO}_2$  se mitiga considerablemente, ya que las conversiones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  tienden a equilibrarse una frente a la otra, y en la misma proporción, así como la producción de  $\text{H}_2$  frente a la de  $\text{CO}$ .

Por último, el efecto de desactivación del catalizador, se debe principalmente a la alta temperatura de operación. En un principio se esperaban buenos resultados para el sólido a las temperaturas de trabajo, pero la influencia de la desactivación tanto en el reformado seco, como en una posterior oxidación con  $\text{H}_2\text{O}$  es excesiva. Previsiblemente este fenómeno está motivado por la pérdida de reactividad del níquel metálico. Ello conduce a la futura preparación de nuevos sólidos con presencia de precursores catalíticos que sigan la misma filosofía que los actuales (Triple y NiO),

pero con incrementos en la cantidad de aluminio (buen estabilizante térmico) o aluminatos, y reducción de la cantidad de óxido de níquel, así como el uso de soportes que eviten el apelmazamiento (pérdida de superficie específica) de los sólidos reactivos.

## 5. Bibliografía

Alifanti M., Baps B., Blangenois N., Naud N., Grange P., Delmon P. *Characterization of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides. Comparison of the Citrate and Sol-Gel Preparation Methods*. Chemical Materials, 15, 395-403(2003).

Anuario de Estadística 2009. Capítulo 8.1. Ministerio del Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (2009).

Barker T., Bashmakov I., Bernstein, L., Bogner, J.E., Bosch P.R., Dave R., Davidson O., Fisher B.S., Gupta S., Halsnaes K., Heij G.J., Kahn S., Kobayashi S., Levine M.D., Martino D., Masera L.O., Metz B., Meyer L.A., Nabuurs, G.J., Najam A., Makicenovic N., Rogner H., Roy J., Satahye J., Schock R., Shukla P., Sims R.E.H., Smith P.D., Tirpal A., Urge-Vorsatz D., Zhou D. *ClimateChange 2007: Mitigation*. Cambridge University Press (2007).

Barroso-Quiroga M.M., Castro-Luna A.E. *Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane*. International Journal of Hydrogen Energy, 35, 6052-6056 (2010).

Bentley R.W., *Global oil & gas depletion: an overview*. Energy Policy, 30, 189-205 (2001).

Campos D., Palacios A., Durán P., Romero E., Herguido J., Peña J.A. *Estudio termogravimétrico del efecto catalítico de óxidos de Níquel y Hierro en el reformado seco de metano*. Congreso SECAT, Zaragoza (2011).

Campos E., Bonmatí A., Teira M.R., Flotats X. *Aprovechamiento energético de lodos residuales y purines. Producción de biogás*. Jornadas Técnicas sobre energía. Barcelona (2001).

Escuer M. *Proceso Steam-Iron. Estudio de estabilidad de sólidos redox con capacidades mejoradas*. Proyecto Fin de Carrera, Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza (Julio 2008).

FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación). *Estado mundial de la agricultura y la alimentación. La ganadería, a examen*. Roma (2009).

Hacker V., Fankhauser R., Faleschini G., Fuchs H., Friedrich K., Muhr M., Kordesch K. *Hydrogen production by steam-iron process*. Journal of Power Sources, 86, 531-535 (2000).

Halmann M.M., Steinberg M. *Greenhouse gas carbon dioxide mitigation: Science and technology*. Lewis Publishers (1998).

Hansen J.E., Fjermestad E. *Prospects for hydrogen from biomass*. IEA (International Energy Agency). Annex 16, Subtask B, Final Report, (June 2006).

Kongzhai L., Hua W., Yonggang W., DongxiaY. *Syngas production from methane and air via a redox process using Ce-Fe mixed oxides as oxygen carriers*. Applied Catalysis B: Environmental, 97, 361-372 (2010).

Messerschmitt A. *Process of producing hydrogen*. U.S. Patent 971,206 (1910).

Lorente E., Peña J.A., Herguido J. *Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: Effect of added metals upon hydrogen release and solid stability*. Journal of Power Sources, 192, 224-229 (2009).

Navarro R.M., Peña M.A., Fierro J.L.G. *Hydrogen production Reactions from carbon feedstocks: Fossil fuel and biomass*. Chemical reviews, 107, 3952-3991(2007).

Ocsachoque M., Pompeo F., Gonzalez G. *Rh–Ni/CeO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane dry reforming*, Catalysis Today, In Press, Corrected Proof (2011).

Ortiz M., de Diego L.F., Abad A., Garcia-Labiano F., Gayán P., Adánez J. *Hydrogen production by auto-thermal chemical-looping reforming in a pressurized fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers*. International Journal of Hydrogen Energy.35, 151-161 (2010).

Otsuka K., Kaburagi T., Yamada C., Takenaka S. *Chemical storage of hydrogen by modified iron oxides*. Journal of Power Sources.112, 111-121 (2003).

Peña J.A., Lorente E., Herguido J. *Steam-Iron Process for Hydrogen Production: Recent Advances*. Proceedings of the WHEC.Schriften des ForschungszentrumsJülich / Energy & Environment, Vol. 78-2.Institute of Energy Research - Fuel Cells (IEF-3).Essen (2010).

Pinilla J.L., Suelves I., Utrilla R., Gálvez M.E., Lázaro M.J., Moliner R. *Hydrogen production by thermo-catalytic decomposition of methane: Regeneration of active carbons using CO<sub>2</sub>*. Journal of PowerSources, 169, 103-109 (2007).

PSE PROBIOGAS. Potencial DISPONIBLE/ACCESIBLE. Metodología y Resultados Generales. Ministerio de Ciencia e Innovación (2009).

Rajeshwar K., McConnell R., LichtS.*SolarHydrogenGeneration: Towards a RenewableEnergyFuture*. Ed. Springer (2008).

Santamaría J.M., Herguido J., Menéndez M.A., Monzón A. *Ingeniería de reactores*. Ed. Síntesis (1999).

Shiyi C., Qiliang S., Zhipeng X., Xiaoyan S., Wenguo X. *Experimental investigation of chemical-looping hydrogen generation using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or TiO<sub>2</sub>-supported iron oxides in a batch fluidized bed*. International Journal of Hydrogen Energy, 36, 8915-8926 (2011).

Takenaka S., Nomura K., Hanaizumi N., Otsuka K. *Storage and formation of pure hydrogen mediated by the redox of modified iron oxides*. Applied Catalysis A: General 282 333-341 (2005).

Takenaka, S., Kaburagi T., Yamada C., Nomura K., Otsuka K. *Storage and supply of hydrogen by means of the redox of the iron oxidesmodified with Mo and Rh species*.Journal of Catalysis.228 66-74 (2004).

Wood John H., Long Gary R., Morehouse David F., *The Future Is Neither as Bleak or Rosy as Some Assert*. Long-Term World Oil Supply Scenarios, EIA website (2004).

Vosloo A.C. *Fischer-Tropsch: a futuristic view*. Fuel Processing Technology, 71, 149-155 (2001).

## **6. ANEXOS**

## **Anexo A. Caudal suministrado por los medidores de flujo**

La mayoría de los medidores de flujo que dispone el laboratorio operan mediante porcentajes de apertura de la válvula y no directamente con caudales. Para un correcto empleo de éstos, es necesario determinar la relación entre dicho valor de apertura y su correspondiente caudal volumétrico.

Hay que tener en cuenta que se producen pequeñas variaciones en la relación existente entre ambos parámetros cuando se trabaja con el mismo medidor pero con distinto gas, lo que hace necesaria una calibración de cada uno de estos medidores y los gases que van a ser alimentados. Se toman una serie arbitraria de porcentajes de apertura, a los cuales les corresponde un caudal medido en el burbujímetro dispuesto aguas abajo. Por regresión lineal en el tratamiento de los pares de puntos obtenidos, se obtiene la recta que los relaciona ambos parámetros, de forma que se tiene una recta para cada gas y su correspondiente medidor, de tal forma que una vez determinado el caudal de gas que se desea alimentar.

## Anexo B. Caudal volumétrico normal

El método por el cual se obtenían los caudales de los diferentes gases en el Anexo A no son del todo correctos, puesto que son directamente dependientes de las condiciones meteorológicas, haciéndose necesaria una corrección para disponer de caudales independientes de la presión y temperatura ambiental. Se parte de los volúmenes obtenidos con el burbujímetro y mediante la ecuación de los gases ideales ( $PV = nRT$ ), se puede hallar el volumen en condiciones normales (1 atm, 273 K). De este modo, conocidas presión, temperatura y el volumen medido en el burbujímetro, se puede calcular el volumen normal como se expone en la siguiente ecuación:

$$V_N = \frac{P_{atm} \cdot V_{atm} \cdot T_N}{T_{atm} \cdot P_N} = \frac{P_{atm} \cdot V_{atm} \cdot 273}{T_{atm} \cdot 1} \quad \text{Ec. (B. 1)}$$

Conocido que la cantidad de moles permanece invariante con independencia de las condiciones en las que se haya realizado su medida, se puede establecer la igualdad.

Con todo ello e introduciendo los parámetros que no tienen valor fijo en la fórmula es posible extraer de la ecuación B.1 el caudal normal, que es el empleado a la hora de alimentar las mezclas de gases en los diferentes ensayos.

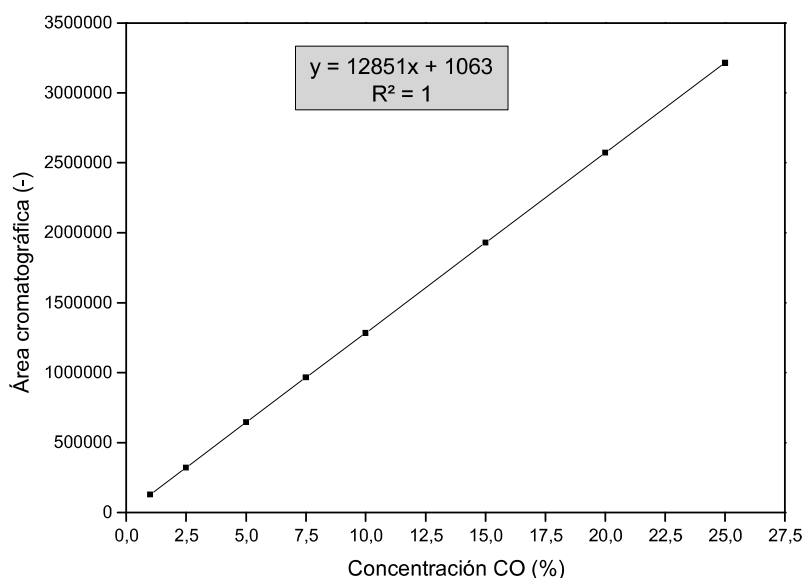
## Anexo C. Cálculo de los parámetros presentados en las figuras a modo de resultados

### Porcentaje de gases analizados:

Para el cálculo de este primer parámetro, fue necesaria la calibración del cromatógrafo en función del gas de análisis, su concentración y el TCD en el que se detecta dicho gas. Una vez hecho esto, la conversión de áreas suministradas por el cromatógrafo a porcentaje del gas separado es directa.

Inicialmente se introducen los gases por separado, uno a uno, y con distintas concentraciones conocidas (establecidas mediante la relación del porcentaje de apertura de los medidores de flujo frente al caudal que suministran; anteriormente descritas en el Anexo A. Caudal suministrado por los medidores de flujo). De modo que se puedan observar las variaciones en la señal de salida y tener así pares de datos área cromatográfica/concentración.

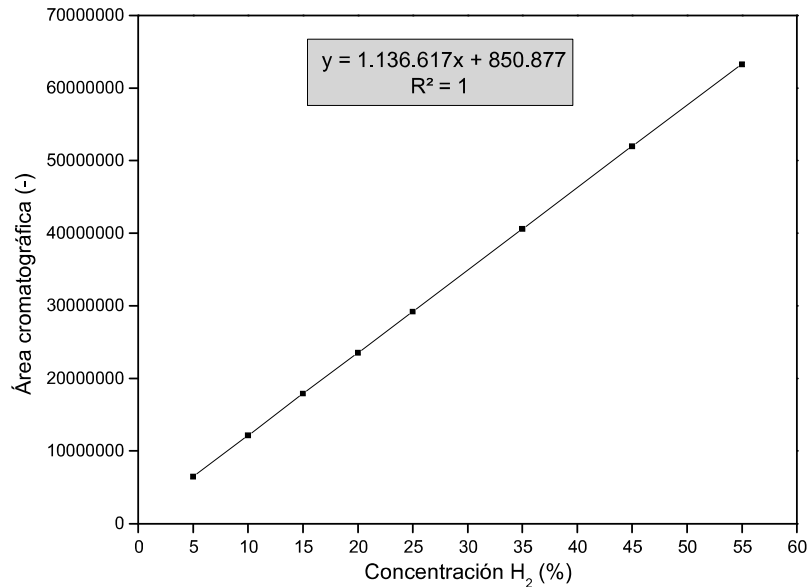
Algunos de los gases estudiados son presentados en las siguientes figuras:



**Figura C.1.** Calibración método cromatográfico. Área frente concentración CO.

Se adjunta también la figura C.2, que se corresponde con los valores obtenidos para el H<sub>2</sub>, pudiéndose observar que también presenta una linealidad muy alta, como ocurre con el resto de gases involucrados en la reacción, pero que no son mencionados en este apartado por su similitud con los casos mostrados.



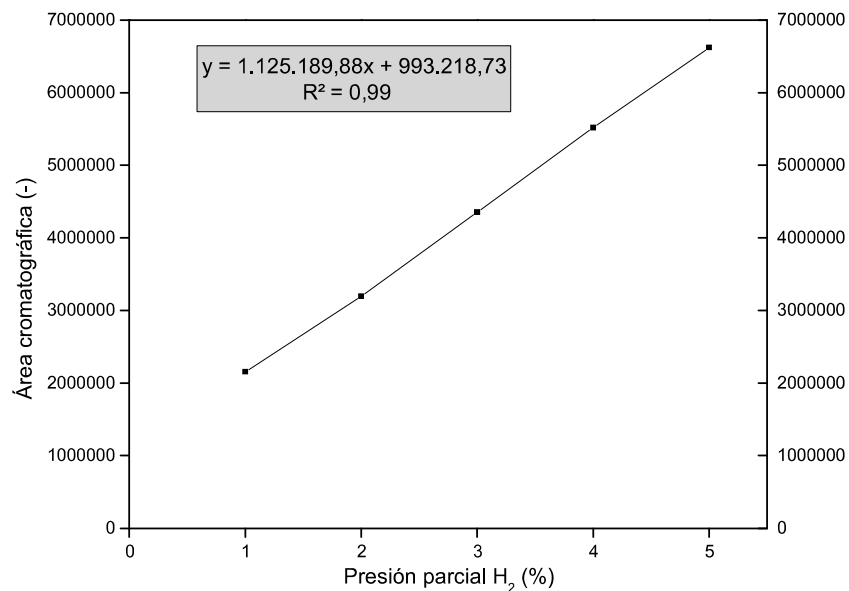


**Figura C.2.** Calibración método cromatográfico. Área frente concentración H<sub>2</sub>.

En cromatografía de gases, el H<sub>2</sub> no suele presentar una tendencia lineal en todo el rango de concentración, ya que a bajas presiones parciales cambia dicha tendencia. Es por ello que se realizó el siguiente ensayo (figura C.3), procurando así evitar posibles errores en el posterior análisis y tratamiento de datos. En este caso, y para este cromatógrafo en concreto, la linealidad es clara y apenas presenta diferencias si se comparan ambas rectas de calibración:

$$y = 1.136.617x + 850.877 \text{ (de 5 a 55\%)}$$

$$y = 1.125.190x + 993.219 \text{ (de 1 a 5\%)}$$



**Figura C.3.** Calibración método cromatográfico. Área frente concentración H<sub>2</sub> (diluido).

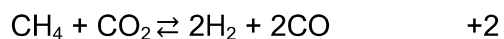
La referencia al TCD se debe a que no siempre operan exactamente en las mismas condiciones, Cambios en la temperatura hace que cambie el área del pico al ser alterada la sensibilidad del detector, de modo genera más señal a mayor temperatura.

### Conversión:

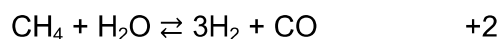
De cara a la conversión, el cálculo no sería directo, puesto que puede influir la expansión volumétrica al producirse variaciones entre los moles de gases que actúan como reactivos y los que se obtienen como productos.

Si se observan las reacciones más influyentes en el reformado seco de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, se tendría:

Reformado seco:  $\Delta n_{\text{gas}}$



Reformado con vapor de agua:



Descomposición metano:

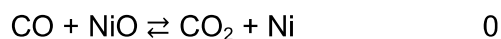


x, y dependientes de la composición del coque formado.

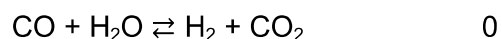
Gasificación carbón:



Oxidación CO por parte del NiO:



Water Gas Shift:



Todo ello conduce a interpretar que la expansión volumétrica va a tener una influencia muy predominante en el volumen tras producirse la reacción, lo cual conduciría a hacer uso de la ecuación general de conversión para expansión volumétrica distinta de 0.

Para observar este hecho experimentalmente, se contó con el burbujímetro a la salida del reactor, de modo que se pudiese establecer el caudal final. El análisis de volumen no fue “puntual”, sino que se realizó durante todo el experimento, a intervalos de 10 minutos tras los 5 primeros minutos de reacción, en los cuales se tomaron 5 muestras (una por minuto al ser el momento de mayor incertidumbre). Los resultados mostraron una expansión volumétrica mucho menor de la esperada, no sobrepasando en ningún caso un 3% más del valor inicial, de modo que se asumió dicho error al considerarlo justificado de cara al tratamiento de datos.

De no haberse aceptado dicha suposición, el cálculo en condiciones de expansión volumétrica sería:

$$\xi_A <> 0$$

$$V=V_0 (1+ \xi_A \cdot X_A)$$

B.M A, reactivo:

E- S+ G – C = 0(estado estacionario);

$$n_{A0} - n_A + 0 - X_A \cdot n_{A0} = 0 \rightarrow X_A = \frac{(n_{A0} - n_A)}{n_{A0}},$$

que transformado a concentraciones:

$$X_A = \frac{\frac{n_{A0}}{V_0} - \frac{n_A}{V}}{\frac{n_{A0}}{V_0}} \rightarrow X_A = \frac{n_{A0} - \frac{n_A V_0}{V}}{n_{A0}/V_0}$$

El volumen a la salida para expansión volumétrica queda definido como  $V=V_0 (1+ \xi_A \cdot X_A)$ , siendo  $\xi_A$  la expansión molar o volumétrica, se tiene:

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A \cdot \left( \frac{1}{1 + \xi_A \cdot X_A} \right)}{n_{A0}}$$

Si la concentración de la sustancia A es:

$$C_A = \frac{C_{A0} \cdot (1 - X_A)}{(1 + \xi_A \cdot C_A)}$$

Entonces su conversión es  $X_A = \frac{(C_{A0} - C_A)}{(C_{A0} + C_A \cdot \xi_A)}$

La expansión volumétrica está definida según la ecuación C.1, siendo necesario conocer las reacciones que están involucradas ( $\Delta n$  es la variación de moles gaseosos de productos frente a reactivos), lo cual no es nada fácil al tener más de una reacción en el reactor de lecho fijo.

$$\xi_A = \frac{\Delta n}{(a \cdot y_{A0})} \quad \text{Ec. (C.1)}$$

De modo que la otra posibilidad es aquella en la que no existe expansión por parte de la reacción, tal que:

$$X_A = \frac{(C_{A0} - C_A)}{C_{A0}}$$

Siendo la forma en la que todos los reactivos han sido calculados.

### Selectividad:

Considerando que es el reformado seco del metano y del dióxido de carbono la reacción principal, las selectividades son calculadas en función del reactivo y producto deseados, mediante las siguientes ecuaciones:

Se tiene que el reformado seco  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ , por lo que se tienen 2 moles de cualquiera de los productos por cada reactivo alimentado. Será necesario dividir entre 2 para que se ajuste a la estequiometría de la reacción.

$$S_{(\text{CO}/\text{CH}_4)} = \frac{\frac{C_{\text{CO}}}{C_{\text{CH}_4,0} - C_{\text{CH}_4}}}{2}$$

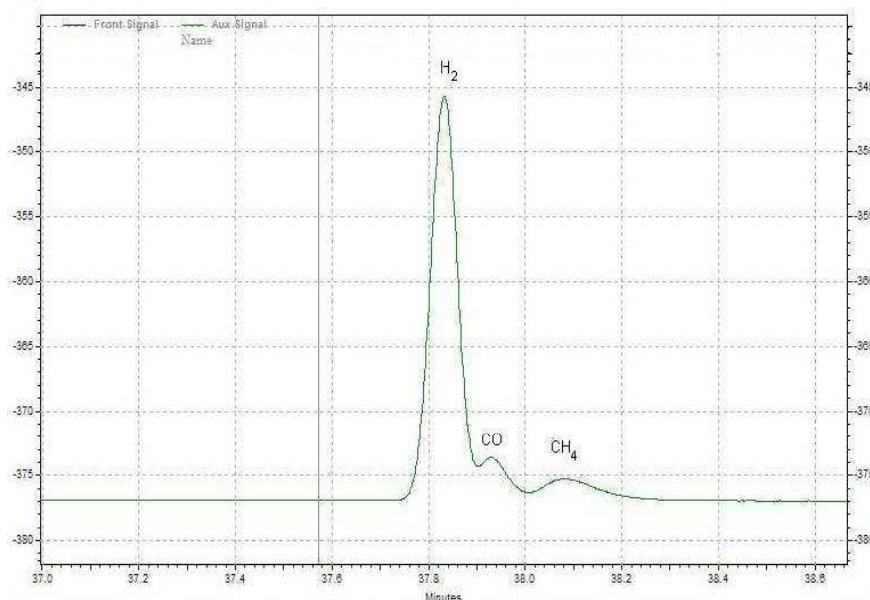
$$S_{(\text{H}_2/\text{CH}_4)} = \frac{\frac{C_{\text{CO}}}{C_{\text{CH}_4,0} - C_{\text{CH}_4}}}{2}$$

## Anexo D. Desarrollo de un método cromatográfico adecuado

Al comienzo de este PFC, se contaba con un método cromatográfico en el que se separaban con facilidad  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  por el TCD frontal e  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$  por el auxiliar.

El  $\text{CO}$  no se estudiaba por estar muy pegado al  $\text{H}_2$ , formando un conjunto de este último y por tanto muy difícil de analizar, de forma que su seguimiento se realizaba a través del  $\text{CO}_2$  consumido durante la operación. El problema existente en que no se da una sola reacción en el reactor de lecho fijo, lo cual es denotado en la bibliografía consultada y como principal indicador la no igualdad de  $\text{CO}:\text{H}_2$  a 1.

Un primer paso para separar, en la medida de lo posible, los picos de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  es a través de un descenso en la temperatura de las columnas de separación de gases. Con dicho descenso se consiguió mejorar la separación los picos, de modo que se podían diferenciar los dos picos aunque siguiesen unidos, tal como se muestra en la figura D.1.



**Figura D.1.** Picos analizados en el TCD auxiliar, reducida temperatura horno.

La posibilidad de realizar este descenso en la temperatura fue gracias a la incorporación de la trampa fría a la salida del reactor, lo cual permite gozar de dos ventajas fundamentales (aún teniendo en cuenta que se pierde información por parte de la pérdida de la señal de agua):

**1ª.** La elección de la temperatura de las columnas resulta mucho más flexible, ya que no existe la preocupación de una posible condensación de agua al trabajar a bajas temperaturas en el horno del cromatógrafo, permitiendo de este modo una mejor separación de los propios gases.

**2ª.** Tras la aparición del pico del  $\text{CO}_2$  había que esperar 1'06" para que el  $\text{H}_2\text{O}$  alcanzase el TCD frontal y fuese analizada, que dada la propia disposición de las válvulas y columnas en el cromatógrafo provoca al menos ese mismo retraso para el siguiente pinchado, a no ser que se intentase intercalar picos, lo cual no es nada recomendable puesto que ante cambios de válvula, la señal en los TCD sufre anomalías durante varios segundos y si ésta coincide con la detección de un pico, lo falsea. Por tanto, si se elimina el agua, se tiene algo más de un minuto extra para

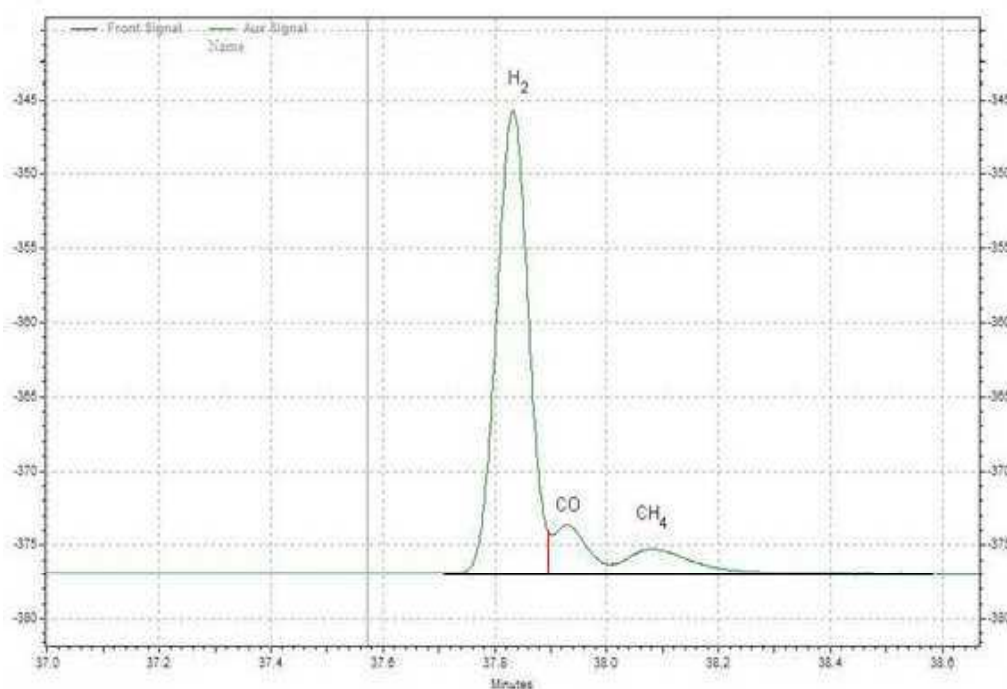
reducir el tiempo de pinchado, independientemente del tiempo que se pueda restar del propio método per se.

La temperatura del horno era inicialmente de 80 °C. Una vez que el gas atraviesa la trampa fría, se hace mucho más difícil una posible condensación a causa de que se retira toda agua que supere la presión parcial de saturación del agua a 0 °C (temperatura del agua que baña la trampa fría). Por ello, la nueva temperatura de operación del horno se estableció a 30 °C, algo ligeramente superior a la ambiente para poder obtener la mejor separación posible de los picos de H<sub>2</sub> y CO.

En base a la forma que presentan ambos picos en conjunto, se determinó experimentalmente que se podían delimitar ambos picos tal como se muestra en la figura D.2, incurriendo en un error pequeño, haciendo la consideración de que el pico del H<sub>2</sub> acaba en la línea roja y de ahí en adelante es todo CO.

Área H<sub>2</sub> = 12.217.045; Área H<sub>2</sub> (con CO) = 11.865.932; Error(%)= 2,9%  
Área CO = 1.286.163; Área CO (con H<sub>2</sub>) = 1.177.141; Error(%)=8,6%

El error del H<sub>2</sub> es bajo y el de CO es asumible en las condiciones en las que se trabaja, puesto que por este método no se puede rebajar más sin perjudicar notablemente el de H<sub>2</sub>.



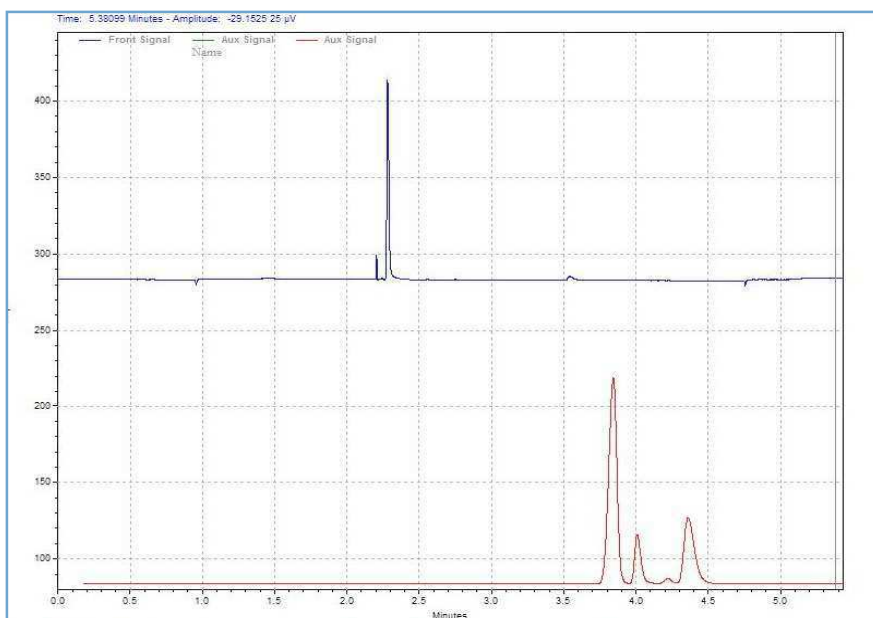
**Figura D.2.** Análisis áreas de H<sub>2</sub> frente a CO.

La mitigación del error al mínimo posible se realizó del siguiente modo:

Primeramente se introducen los gases de concentraciones conocidas por separado, con lo que se tienen ambos gases perfectamente definidos en cuanto a áreas resultantes en su posterior análisis como en la forma del pico, al no verse ninguno de ellos interferidos por el otro. Una vez conocidas las áreas que se consideran las correctas, se introducen ambos gases en las mismas concentraciones que anteriormente, reduciéndose únicamente el gas diluyente, de forma que ahora se tienen solapados ambos picos. Las áreas cambian para ambos gases, no sólo a causa de dicho solapamiento, sino además de por el hecho de que los parámetros de

integración de picos estaban diseñados para picos perfectamente ideales, sin hombros o solapamientos. A causa de esto último, se hace necesario el añadir un nuevo parámetro en la integración para que el ordenador establezca el corte de ambos picos en el punto más idóneo para ello. Esto se consigue añadiendo el parámetro threshold y la sensibilidad a la configuración del cromatógrafo, modificando sus valores y analizando el pico solapado las veces necesarias hasta que la interpretación sea la correcta (es la línea roja en la figura D.2 la que se desplaza a izquierda o derecha dependiendo de los parámetros introducidos).

Esta situación únicamente se presenta cuando las concentraciones de ambos productos son lo suficientemente grandes como para que una retención por columna tan similar hace que se solapen. Cuando dichas concentraciones de gas son relativamente reducidas (5% de cada uno de ellos), se pueden tener perfectamente separados, que por norma general suele ocurrir a partir de 1 hora de operación. La siguiente figura (D.3) muestra lo que ocurre cuando la concentración de ellos es baja y aparecen perfectamente separados:



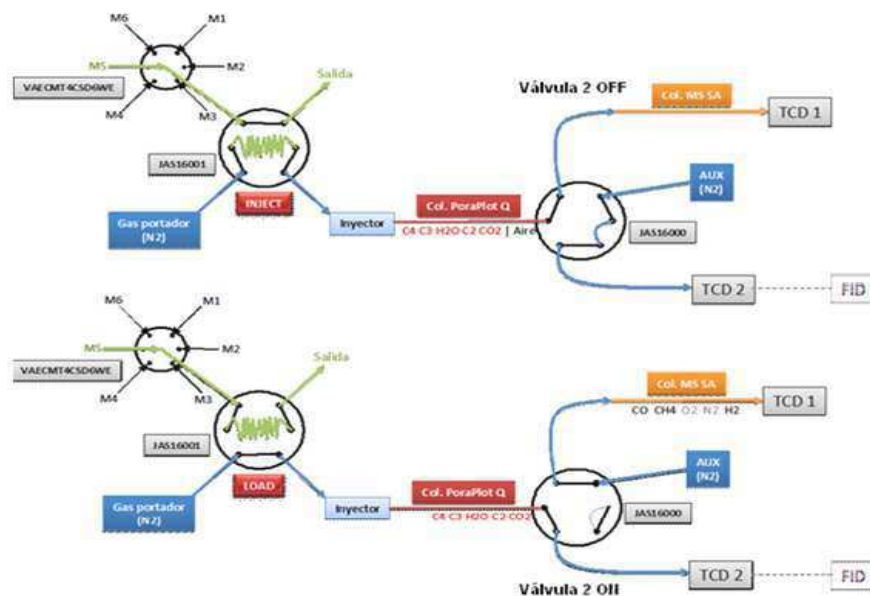
**Figura D.3.** Separación total de los picos en el cromatógrafo.

En dicha figura se tienen dos señales distintas, la azul que se corresponde con el TCD frontal y el pico de  $\text{CO}_2$ , y por otro lado la roja (TCD auxiliar), donde se identifican los 3 picos más grandes como el  $\text{H}_2$ , el  $\text{CO}$  y el  $\text{CH}_4$  por orden de salida. Así pues, en el momento en el que las concentraciones de los dos primeros cae lo suficiente como para que las áreas de uno no interfieran con las del otro, entonces se puede hacer un correcto análisis del resultado obtenido.

Por otra parte está el hecho de que la baja velocidad de pinchado, a intervalos de 3'48", suficiente cuando el experimento se encuentra en una tendencia estacionaria, pero insuficiente en los primeros compases de la reacción, puesto que el comienzo de reacción es fulgurante, perdiéndose gran parte de la información relativa al comportamiento del sólido tanto reactivo como catalizador en ese periodo de tiempo, por lo que aparece la necesidad de desarrollar un método cromatográfico distinto.

Para poder establecer la nueva secuencia de pinchazos y acelerar el proceso de obtención del método, se precisa conocer el orden y el tiempo en el que salen los diferentes gases de la primera columna, manteniendo la posición de la válvula 2 en

modo ON (véase el esquema de las columnas y válvulas del cromatógrafo en la siguiente figura, D.4), de forma que vayan todos los gases al TCD 2.



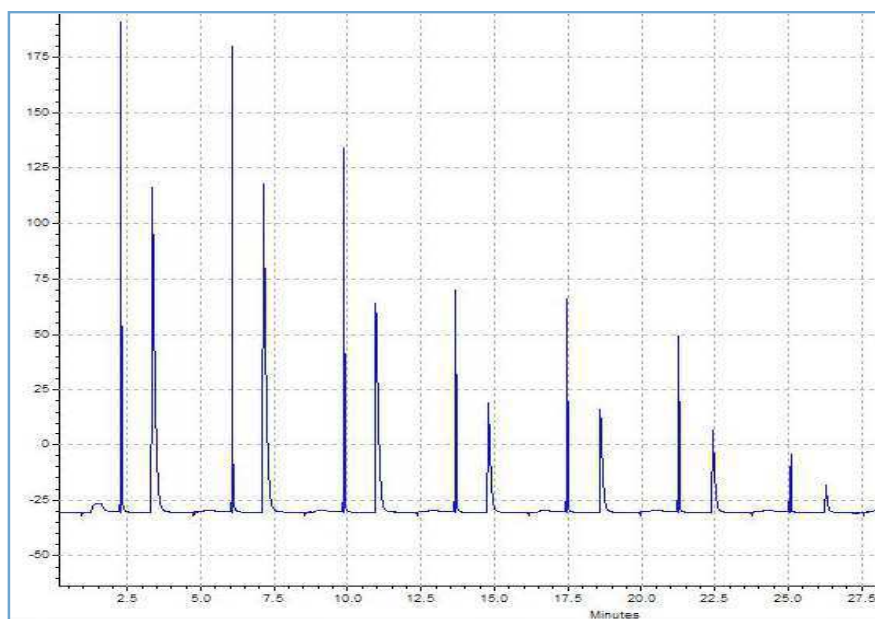
**Figura D.4.** Diagrama de válvulas del cromatógrafo Agilent 7890<sup>a</sup>.

Lo ideal es separar los 4 gases (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y CO) en una relación 2 a 2, de forma que el CO<sub>2</sub> y el último de los otros 3 gases restantes (tienen una menor afinidad con esta columna) pasen al TCD frontal, mientras que los dos más rápidos vayan a la segunda columna para completar su separación.

El tiempo de retención obtenido según este método se puede considerar como teórico, puesto que cuando se prueba con las dos columnas no se corresponde con total exactitud, sumado el hecho de que la diferencia de tiempos de separación entre el grupo formado por el CO e H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> no era muy amplia, por lo que fue necesario trabajar a ensayo-error para poder separarlos completamente, puesto que con poner un cambio de válvula intermedio entre el valor de retención obtenido del CH<sub>4</sub> y del CO hacía que los tres saliesen por el auxiliar o que una parte del metano fuese al frontal y otra parte al auxiliar. Por ello hubo que afinar al máximo el tiempo correcto de pinchado hasta que se tuvieron ambos gases perfectamente separados en los TCD correspondientes.

Una vez corregido este punto y conocido el momento en el que se debe girar la válvula 2 para enviar los gases que todavía están circulando por la primera columna a la segunda y que así sean analizados en el TCD auxiliar en vez del frontal, de modo que se tiene la separación deseada y el CH<sub>4</sub> pasa a estar analizado en el TCD frontal (figura D.5).





**Figura D.5.**  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  analizados en el TCD frontal.

Finalmente, una vez que todo funciona correctamente, el tiempo final de pinchado pasó de 3' 48" a 1' 45", lo cual facilita la visualización de lo ocurre en los primeros minutos una vez iniciada la reacción.

## Anexo E. Análisis de XRD

Para un correcto análisis XRD, es necesario tener una referencia, un patrón que hace únicos a los distintos compuestos químicos en este método de difracción de rayos x, de ahí que puedan ser identificados mediante ángulos e intensidades características, a lo que se denomina como huella “dactilar” del compuesto en particular.

Existe una gran variedad en cuanto a bibliografía sobre este campo de la investigación por parte de distintos autores para todo tipo de compuestos cristalográficos. Se ha de elegir uno de ellos para hacer el respectivo análisis de la muestra. En general, las diferencias entre los autores son pequeñas si las muestras de estudio comparten composiciones químicas parecidas, por lo que cualquiera de ellas sería perfectamente válida, puesto que realmente lo que se desea saber es cuáles son.

Una vez elegido el difractograma que se considera como el más adecuado, se procede a comparar las señales obtenidas tanto para el sólido estudiado como las que vienen reflejadas en el difractograma seleccionado. Puesto que se pueden llegar a tener una gran variedad de picos cuando no se presenta un compuesto aislado, entonces se puede dar que no se tenga certeza absoluta de la presencia o no del compuesto en cuestión, ya que dos compuestos pueden presentar picos coincidentes en el ensayo de XRD. Por ello se debe buscar aquellas señales que los diferencien y así asegurarse de realizar un correcto análisis de las sustancias involucradas.

## Anexo F. Variación peso de óxidos metálicos en termobalanza

Para comprobar que en la reducción de los óxidos metálicos estudiados se producen las reacciones consideradas, se hace los cálculos relativos a su posible variación en peso para lo que sería una reacción ideal al 100% de conversión de reactivos a productos, de forma que se pueda comparar con el experimental (figura 2.5.).

### Óxido de Níquel puro:

	NiO	→	Ni	
Masa [mg]	20		15,72	→ ΔMasa= -4,28 mg
Moles [mol]	0,268		0,268	
PM [mg/mmol]	74,7		58,7	

Mientras que la variación en peso del NiO a la que se redujo experimentalmente fue de -3,9 mg.

### Triple puro:

	1,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	→	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
Masa [mg]	20		19,32	→ ΔMasa= -0,68 mg
Moles [mol]	0,125		0,084	
PM [mg/mmol]	159,7		231,6	

Para el Triple puro hubo una variación en masa de aproximadamente -0,61 mg.

### NiO + Triple (50/50)<sub>w</sub> mezcla mecánica:

	NiO	→	Ni	
Masa [mg]	10		7,87	→ ΔMasa= -2,13 mg
Moles [mol]	0,13		0,13	
PM [mg/mmol]	74,7		58,7	
	1,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	→	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
Masa [mg]	10		9,66	→ ΔMasa= -0,34 mg
Moles [mol]	0,063		0,042	
PM [mg/mmol]	159,7		231,6	

Δ<sub>T</sub>= -2,47 mg

En esta primera etapa de reducción, experimentalmente se obtuvo una variación en peso de -2,41 mg.,

	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	→	3Fe	
Masa [mg]	9,66		7,00	→ ΔMasa= -2,66 mg
Moles [mol]	0,042		0,126	
PM [mg/mmol]	231,55		55,85	

La caída final de peso, dependiendo de si se considera que al final de la reducción es deriva de la señal o realmente sigue habiendo reducción de sólido pero a una velocidad más progresiva es de -2,39 y -2,85 mg. respectivamente. El valor teórico se encuentra entre ambos valores experimentales. Pensar que se pueda reducir más allá del Fe metal es totalmente improbable, por lo que en el caso de -2,85 mg podría haber ocurrido algún fallo en la medida, como podría ser el hecho de alguna vibración mal amortiguada, puesto que la termobalanza es muy sensible a este fenómeno debido a

la precisión de la que goza y que para ello requiere de sujeciones que eviten cualquier tipo de temblor.

Si estuviese por debajo del peso teórico se podría dar bueno al considerar un hecho que no se consigan reacciones completas al 100%, sino que algo de sólido puede quedar sin reaccionar, se puede considerar que son las reacciones que realmente se dan al pasar una corriente de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  en el TPR.

## Anexo G. Cálculos relativos en la comparativa equimolar entre sólido preparado mediante coprecipitación y mezcla mecánica.

Como se ha comentado en el apartado de resultados 3.4 (sobre el análisis en el comportamiento de la reacción cuando se emplea el sólido cuaternario coprecipitado), se debe hacer una corrección en las cantidades de triple y NiO que componen el sólido para que puedan ser equiparados con el coprecipitado al ser sintetizado en proporciones de 1M de ambos compuestos (NiO y el óxido triple).

Por tanto, la relación molar ha de ser 1:1, pero para poder calcular la cantidad necesaria de cada uno de los óxidos utilizados, se necesita el peso total de óxidos en la muestra que se introduce en el reactor, con independencia de la cantidad de inerte incluida. Puesto que el peso de sólido es de 1,25 gramos, correspondiendo 0,9375 gramos al NiO y el Triple. Se tienen que cumplir dos condiciones, una en peso y otra molar,

$$\left. \begin{array}{l} \text{Gramos necesarios de NiO: } x \\ \text{Gramos necesarios de Ó. Triple: } y \end{array} \right\} x + y = 0,9375 \text{ g,}$$

$$\text{PM (NiO)} = 74,7 \text{ g/mol,}$$

$$\text{PM (0,98} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,0175 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,0025 \cdot \text{CeO}_2) = 158,7 \text{ g/mol}$$

$$\text{requiriendo que } \frac{x}{\text{PM(NiO)}} = \frac{y}{\text{PM(Triple)}}, \text{ para establecer la condición molar.}$$

Finalmente se tiene:

$$x = 0,2988 \text{ gramos de NiO,}$$

$$y = 0,6388 \text{ gramos de Triple.}$$

## Anexo H. Metales que puedan sufrir oxidación mediante CO<sub>2</sub>

Puesto que en una de los ensayos realizados en el lecho fijo trataba de observar una posible oxidación de los metales reducidos durante el reformado seco, y a la vista de que se producía CO como consecuencia de alimentar CO<sub>2</sub>, se hace necesario el conocer la termodinámica de las reacciones gas-sólido entre el propio dióxido de carbono y los diferentes metales que componen el catalizador.

Están presentes Fe, Ni, Al y Ce. Por las cantidades obtenidas de CO en el cromatógrafo de gases, la posible contribución de Al y Ce debería ser ínfima, por lo que al menos el Fe o el Ni deberían ser los metales que captan el oxígeno del CO<sub>2</sub>.

### Níquel:

Sólo existe el par NiO/Ni, el cual queda como:



por lo que termodinámicamente no es espontánea y como se ya se sabía en ensayos de XRD realizados a muestras de sólido post-reacción de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, en las que no se encontraban indicios de la presencia de NiO (veáse figura 2.3., capítulo sistema experimental, apartado 2.2.2. Caracterización)

### Hierro:

El hierro se puede encontrar en varios estados de oxidación posibles. El XRD previamente mencionado detalló la presencia de Fe metal, FeO y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y no el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siendo el metal del que se parte en el reformado seco.

Una primera posible reacción de oxidación sería la de Fe a FeO:



Esto la hace espontánea, dando pie a una posible reacción involucrando a estas 2 especies.

El siguiente paso sería entre las especies FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, también posible termodinámicamente (-0,033), aunque ya muy cerca del límite.

Finalmente se podría llegar a alcanzar el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partiendo del FeO, pero está muy impedido con un  $\Delta G^0 = 24,18 \text{ kcal.}$ , lo cual coincide con la no presencia de este óxido metálico en el XRD.

### Aluminio:

La reacción



si es posible, puesto que cuenta con un  $\Delta G^0$  negativo. El problema recae en la estabilidad del aluminio en su estado oxidado, por lo que la corriente de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> no es capaz de reducirlo a partir del H<sub>2</sub> producido por descomposición térmica del CH<sub>4</sub>. El  $\Delta G^0$  para la reducción del aluminio por parte del H<sub>2</sub> a 700 °C es de 188,18 kcal., por lo que se hace imposible su posterior reoxidación con el CO<sub>2</sub>.

### Cerio:

Por último, se tiene al Cerio como posible fuente de captación del oxígeno que cedería el  $\text{CO}_2$  para producir CO.

La reacción

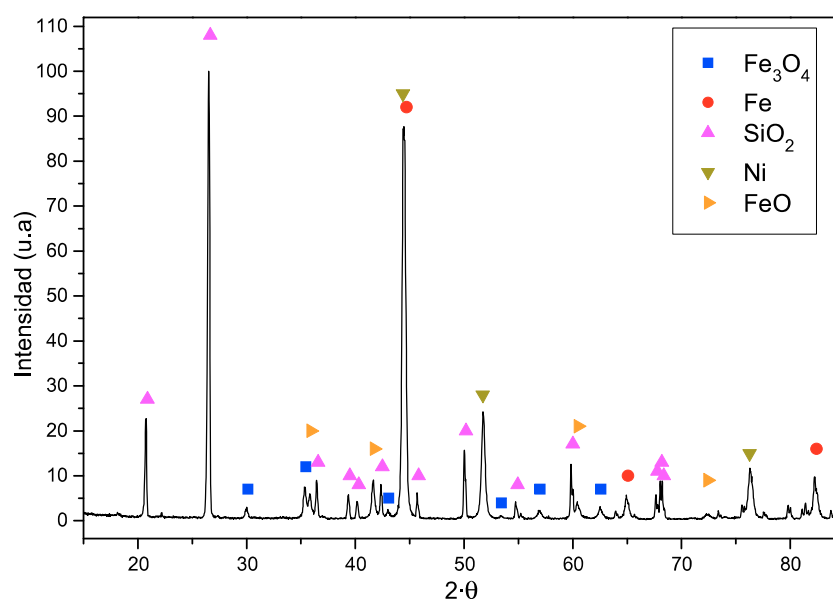


también se puede dar en las condiciones de operación.

Ocurre lo mismo que en el caso del aluminio, la estabilidad que presenta el  $\text{CeO}_2$  imposibilita su reducción por parte del  $\text{H}_2$  ( $\Delta G^0 = 119,41 \text{ kcal.}$ )

Por todo ello, solamente el hierro puede ser contemplado en el balance de materia correspondiente al ensayo de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  tras la reducción previa con  $\text{H}_2$  (véase capítulo 3.8, Estudio relativo a la influencia en la posible reacción entre  $\text{CO}_2$  y compuestos metálicos para dar CO).

Todo ello se puede constatar si se analiza una pequeña muestra del sólido empleado, mediante la técnica de XRD, en un ensayo de reformado seco con sólido fresco de partida y durante aproximadamente 20 horas de reacción. Se obtuvieron los resultados mostrados en la figura H.1, donde se observan 3 de los 4 estados de oxidación del hierro, no estando presente, al menos ni cuantitativa ni cualitativamente, la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , por lo que parece reducirse, en mayor o menor grado, completamente. No aparece  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ni  $\text{NiO}$  a causa de la reacción se ve imposibilitada termodinámicamente y no es posible el ser recuperarlos a esas temperaturas y con las sustancias presentes en la mezcla. Por último, se puede observar la presencia de  $\text{SiO}_2$ , el sólido inerte que evita la formación de apelmazamientos a causa del cambio de tamaño de las partículas en los diferentes estados de oxidación que presentan a lo largo de la reacción.



**Figura H.1.** Análisis XRD de una muestra tras su utilización en reformado seco.

## Anexo I. Solución a la pérdida de volumen al retirar H<sub>2</sub>O en la trampa fría

El principal problema a la hora de retirar uno de los gases que componen el flujo a la salida del reactor, en este caso el H<sub>2</sub>O, es la variación en la presión parcial que se desencadena en los gases restantes. Si bien las proporciones relativas entre ellos no cambia, la propia sobre el volumen total si lo hace.

Por ello, y de cara a corregir sus valores una vez atravesada la trampa fría y ofrecer un estudio real de dichas presiones, se considera la posibilidad de alimentar un gas inerte a modo de patrón interno, además del propio Argón que actúa como gas carrier, en una proporción conocida, actuando éste como referencia frente al resto al permanecer “invariante” a lo largo del ensayo.

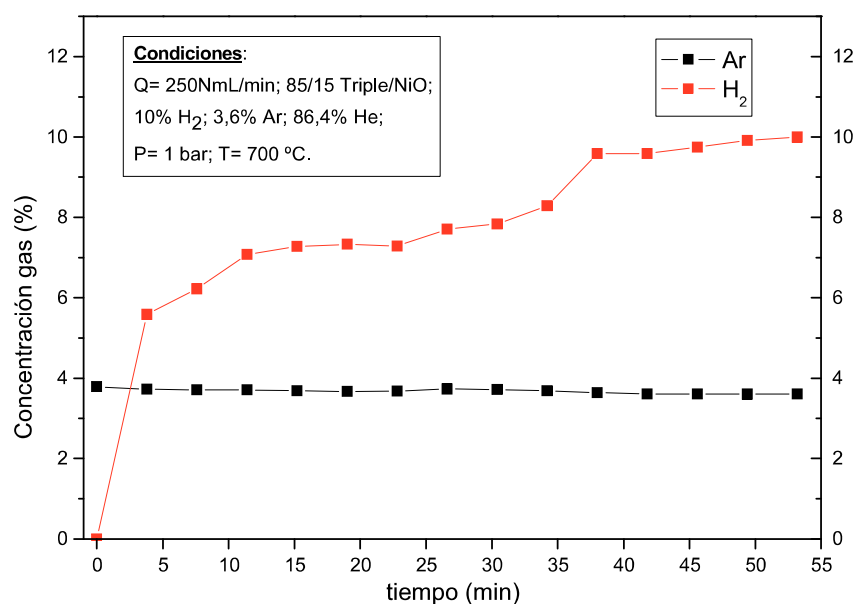
En un principio se pensó en la utilización de N<sub>2</sub>, pero su principal problema radicaba era su aparición en tiempos de retención muy similares al del H<sub>2</sub> y CO, por lo que no serviría para tal efecto si se solapaba con estos haciendo imposible una correspondencia entre productos y propio patrón interno. El helio era otra posible alternativa, pero como ocurría con el N<sub>2</sub>, también se tiene solapamiento con H<sub>2</sub> y CO. La única vía posible ante esta situación fue la de hacer un intercambio de gases, siendo helio el nuevo carrier y el argón como patrón interno.

Al incluir un gas más a la reacción de reformado seco (finalmente argón), sumado a que previamente ya se encontraba el H<sub>2</sub> muy cercano al CO y CH<sub>4</sub>, se produce un nuevo solapamiento, esta vez entre argón y CH<sub>4</sub>, lo que conduce a exportar la señal que registra el cromatógrafo en los TCD al Origin y analizarla mediante deconvolución y posterior obtención de su área. Por otra parte, el área obtenida por este método no es igual a la del propio cromatógrafo, por lo que se requiere relacionar ambas o comparar directamente con el área patrón en Origin.

Una vez detectado el tiempo de residencia del argón y determinada la relación presión parcial del gas frente a su área característica en el análisis cromatográfico, la reacción se realiza en las mismas condiciones, de modo que se pueda observar su variación en el tiempo y así realizar las correcciones correspondientes en los gases restantes. El problema aparece en que los picos de CO y CH<sub>4</sub> no se separan bien en las columnas como consecuencia de emplear helio como carrier, por lo que sólo es fiable el seguimiento de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y el patrón interno argón. Por tanto no es completamente válido para cerrar los balances de materia en los diferentes ensayos, los cuales sufren errores de hasta un diez por ciento en los primeros minutos de reacción (cuando la formación de agua es alta), para irse reduciendo como consecuencia de su disminución en el medio.

La siguiente figura (I.1) muestra un ensayo realizado en la reducción del sólido con H<sub>2</sub> en presencia de argón, por ser el ejemplo más sencillo para seguir la formación de agua a lo largo del ensayo. En éste se puede observar cómo aumenta la presión parcial de H<sub>2</sub> a lo largo del tiempo al ir reaccionando con el sólido, hasta que alcanza el valor de la alimentación. Por otra parte, se tiene a su vez el comportamiento del argón, con una presión superior a la alimentada como consecuencia de la concentración de los gases como consecuencia del agua retirada.

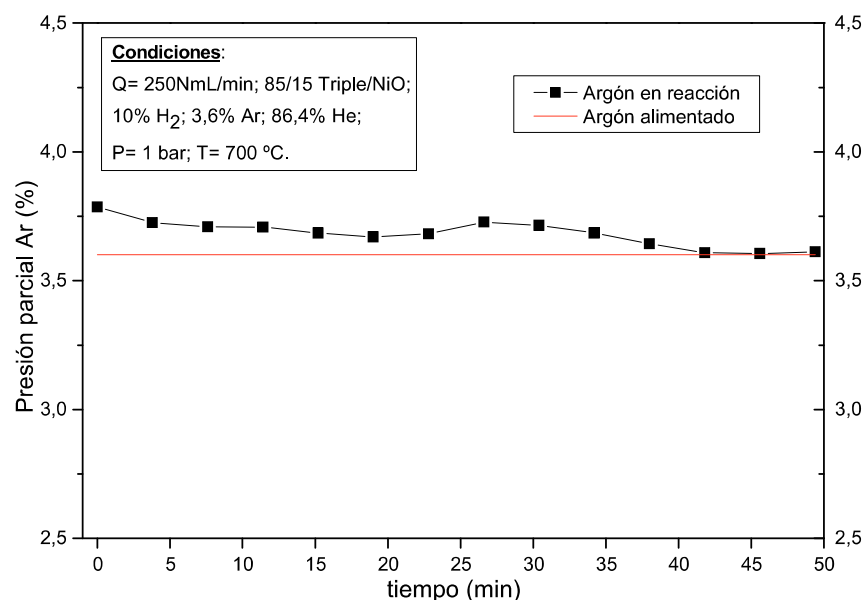




**Figura I.1.** Comportamiento del H<sub>2</sub> y el Ar en una reducción del sólido.

El fenómeno de concentración de los gases previamente mencionado se puede observar en la figura I.2, con el conocimiento de que en todo momento debería ser constante el valor de señal obtenido para el argón (igual al alimentado) si no hubiese reacción que lo modificase. Como se retira el agua de los gases a la salida del reactor, entonces se produce un incremento en la presión parcial del argón hasta que apenas se produce y por tanto no repercute en el argón de forma significativa.

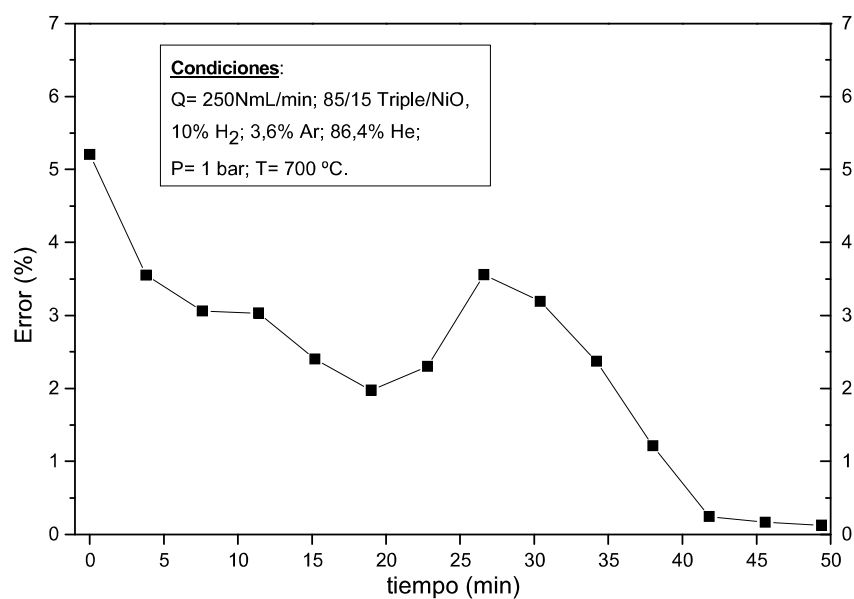
El cociente entre el valor obtenido por cromatografía y el que es alimentado es el utilizado para obtener los valores corregidos de presión parcial de hidrógeno, cuyos resultados se exponen a modo de error posteriormente.



**Figura I.2.** Comportamiento del Ar en la reducción del sólido.

Como referencia, el error relativo entre la señal que debería analizarse en el cromatógrafo y la que realmente se obtiene como consecuencia de la ausencia de agua en ésta, podría minimizar en parte los errores asumidos al establecer una trampa fría aguas abajo del reactor, pero al no poder analizar todos los gases que salen de éste, no es perfectamente asumible aunque si sirve como referencia para saber en

qué valores porcentuales de error nos movemos por este hecho, mostrados en la figura I.3.



**Figura I.3.** Error relativo a las presiones parciales del H<sub>2</sub> analizado corregidas y sin corregir.

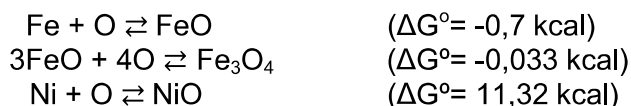
## Anexo J. Método de citratos para la obtención de los óxidos metálicos

La preparación de sólido todo se realizó mediante la conocida como “*técnica de los citratos*” (Alifanti et al, 2003), la cual consiste en la disolución de  $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 200 mL. en agua destilada en las cantidades necesarias para tener una concentración total de 1M. Por otro lado, se dispone de una disolución de ácido cítrico 1M en otros 200 mL., de hasta un 10% en exceso frente al estequiométrico, en base a una formación completa del complejo.

Una vez preparadas ambas disoluciones, aquella que contiene los metales es puesta en un reactor discontinuo y se calienta hasta 70 °C sobre una manta calefactora preparada para matraces y con agitación continua (agitador de varilla). Tras alcanzar dicha temperatura, se sigue con la adición del ácido cítrico (muy lentamente puesto que la mezcla es muy endotérmica). Una vez mezcladas, la reacción se mantiene a 80 °C hasta que el volumen de la disolución resultante sea el mínimo posible y forme el estado sol-gel, siendo considerado éste como punto final de reacción. Se debe tener especial cuidado una vez llegados a este punto, puesto que el sol-gel es reactivo ante una atmósfera con oxígeno, por lo que se debe detener la ventilación presente en la campana extractora. La materia obtenida es secada en una estufa a 65°C durante 24 horas aproximadamente, donde se producen un gran emisión de vapores de  $\text{NO}_x$ . Posteriormente, el sólido es calcinado a 800 °C durante 8 horas. Tras la calcinación y en base a que el sólido muestra una gran dispersión de tamaños de partícula, es necesario un tamizado de éste para poder contar con una muestra lo más homogénea posible (indispensable para su posterior caracterización), además de que el soporte del lecho fijo tiene un cierto tamaño de poro que permita el paso de los gases (flujo descendente del gas alimentado), por lo que existe un tamaño mínimo para el cual se podrían obturar dichos poros.

## Anexo K. Cálculos relativos a la reacción entre CO<sub>2</sub> y compuestos metálicos para dar CO

Lo primero de todo es conocer las posibles reacciones que pueden verse involucradas en la interacción entre sólido y CO<sub>2</sub>. Cálculos relativos a la termodinámica, realizados mediante el software HSC, se tiene:



Energías libres de Gibbs calculadas a 700 °C, temperatura a la que se realiza este estudio en todos los casos descritos.

Una vez conocidas las reacciones que se son factibles termodinámicamente, el siguiente paso es el cálculo teórico de la cantidad máxima admisible por el sólido en el caso de que se encontrase completamente reducido.

Si se parte de 0,6388 g de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la cantidad en moles disponibles es de 0,0040 moles. Por estequiometría y en el supuesto de que todo pasase a Fe, se obtendrían 0,0080 moles de Fe, considerado como el estado de oxidación de partida en la posterior oxidación por parte el CO<sub>2</sub>. El oxígeno consumido en el paso de Fe a FeO sería de 0,008 moles (relación 1 a 1), unido al posterior paso de FeO a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> donde se consumirían 0,0027 moles de O (1 mol de O por cada 3 de FeO reaccionado), lo que hace un total teórico de 0,0107 moles de O consumidos (o CO formados).

El cálculo de los moles de CO formados en todos los casos es el mismo:

$$\text{Moles CO} = \frac{\text{Área } (\% \cdot \text{min}) \cdot Q_s \left( \frac{\text{NmL}}{\text{min}} \right)}{22,4 \left( \frac{\text{NmL}}{\text{mmol}} \right) \cdot 100(\%) \cdot 1000 \left( \frac{\text{mmol}}{\text{mol}} \right)} \quad \text{Ec.(K)}$$

Simplificación: Puesto que no todo el gas es dirigido “a calle”, punto en el que se pudiese establecer el caudalímetro en serie, sino que parte se dirige al cromatógrafo, no es posible conocer el caudal volumétrico total sin interferir en el análisis de datos. Por ello, y teniendo en cuenta que no presenta una expansión volumétrica influyente a causa de la alta dilución presente de los gases reactivos, se considera que el caudal de salida es igual al de entrada, 250 NmL/min (Q<sub>s</sub>).

A causa de que se han realizado diferentes ensayos en los que se estudia el comportamiento de dicha reacción, este anexo se divide en los diferentes estudios:

i) En referencia al apartado 3.7. Efecto de la reducción previa con H<sub>2</sub> sobre el reformado seco.

En el cálculo de moles CO formados se requieren las áreas correspondientes a este gas y la del H<sub>2</sub> puesto se produce en este caso, de modo que realizando la resta de ambos (en reformado seco se producen 1 a 1), se obtendría la formación de CO únicamente proveniente de la reacción del CO<sub>2</sub> con el sólido, tal que:

Área CO: 153,53

Área H<sub>2</sub>: 34,49

Área corregida (CO no procedente de reformado seco): 119,04

Con lo que la cantidad de CO formado en la reacción de re-oxidación del sólido 0,01329 moles calculados según la ecuación K.

ii) En referencia al apartado 3.8. Efecto oxidante del CO<sub>2</sub> sobre las especies metálicas.

En este caso solamente se alimenta CO<sub>2</sub>, por lo que todo el CO formado viene directamente de éste. Así pues, todo el área obtenida bajo la curva en la figura 3.18 se puede relacionar directamente con el CO y O formados, con un área de 106,41. Este valor puede ser convertido a moles de oxígeno atómico o CO formado según la anteriormente mencionada ecuación K.

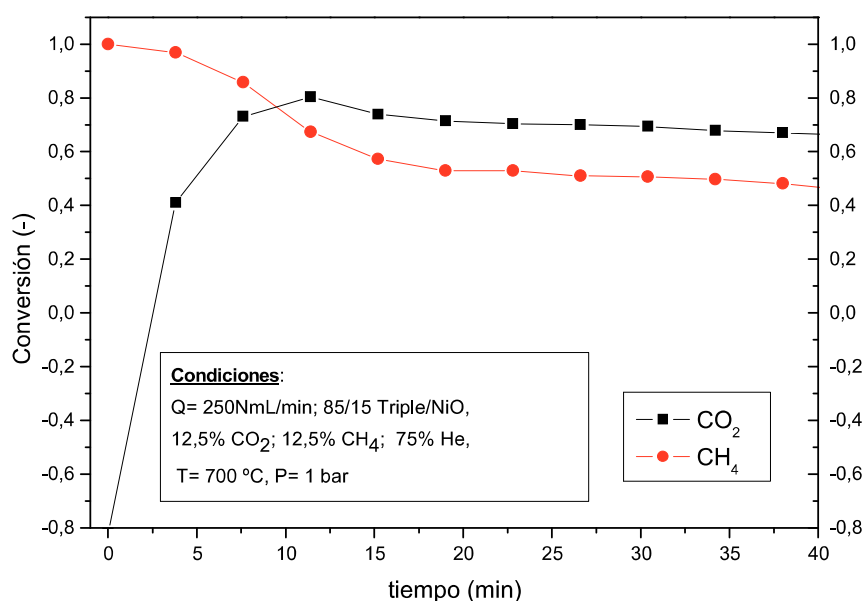
## Anexo L. Estudio alternativo ante la oxidación del sólido catalítico por parte del CO<sub>2</sub> en presencia de CH<sub>4</sub>

En estudios realizados en termobalanza, la reducción del sólido en presencia de la mezcla reactiva CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> es completa al obtener una variación en peso obtenida de aproximadamente el 100% para una reducción teórica completa (véase Anexo F. *Variación peso de óxidos metálicos en termobalanza*). Se sabe que los estudios realizados en termobalanza y lecho fijo no son idénticos ni en el procedimiento ni en resultados, puesto que el sólido de la termobalanza es una fracción infinitesimal del que se tendría en lecho fijo, aunque si sirve como referencia.

Los pasos seguidos han sido los siguientes:

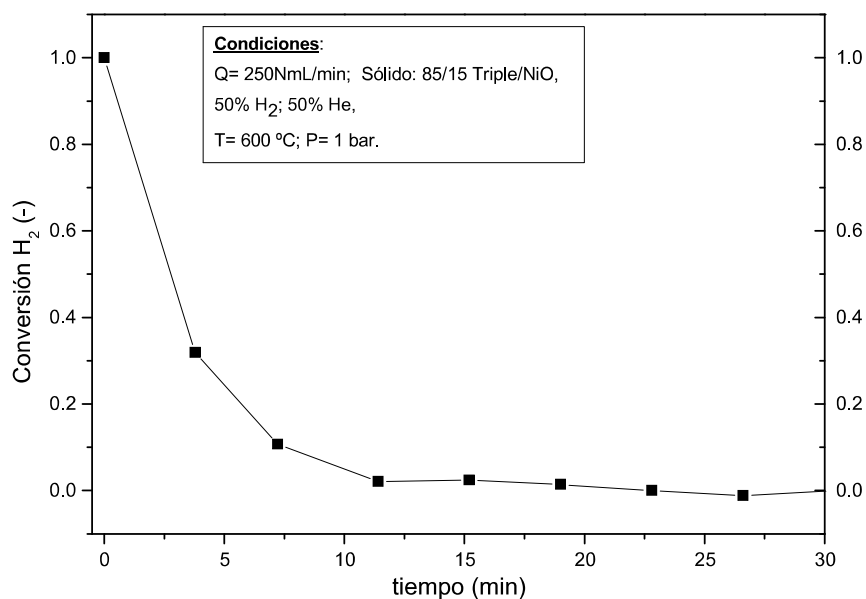
- Reformado seco CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> a 700 °C,
- Reducción con H<sub>2</sub> a 600 °C,
- Oxidación con H<sub>2</sub>O a 600 °C.

En el primer paso se da la reacción estándar de reformado seco (figura L.1), donde el sólido debería reducirse completamente en la producción de CO e H<sub>2</sub>. Puesto que no ocurre así, posteriormente se alimenta H<sub>2</sub> al 50% para asegurar la reducción completa del sólido y favorecer de este modo al máximo la posterior oxidación con H<sub>2</sub>O.



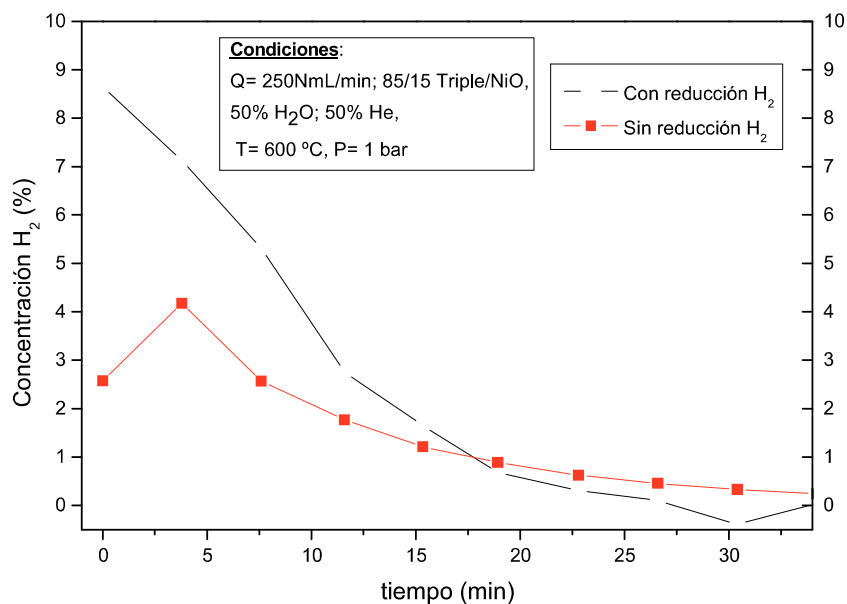
**Figura L.1.** Reformado seco con CH<sub>4</sub> yCO<sub>2</sub>. Conversiones

La segunda etapa, en la que se alimenta H<sub>2</sub> (figura L.2), tiene las dos funciones citadas anteriormente, siendo la más importante la de demostrar que la reducción por reformado seco no es completa al presenciar competencia entre CH<sub>4</sub> como reductor y CO<sub>2</sub> como oxidante.



**Figura L.2.** Reducción con H<sub>2</sub> posterior al reformado seco. Conversión H<sub>2</sub>

A la vista de la última figura (L.3), el hecho de reducir con H<sub>2</sub> no mejora en el grado esperado su posterior producción con H<sub>2</sub>O en la interacción con el sólido. Esto confirma que el sólido sufre una fuerte sinterización en el reformado seco, que evita que el sólido capte el oxígeno procedente del H<sub>2</sub>O en la producción del H<sub>2</sub> de alta pureza, aunque sí que mejora en parte con respecto a un sólido que no ha sufrido la etapa intermedia de reducción con H<sub>2</sub>.



**Figura L.3.** Oxidación con H<sub>2</sub>O. Producción H<sub>2</sub>.

## Anexo M. Criterio seguido en la elección del carrier para el análisis cromatográfico

Aún con todo lo mencionado sobre la retención de las columnas que permiten separar los picos para su posterior análisis, se hace necesaria la elección de un gas inerte en el conjunto de reacciones y que actúe como gas de arrastre, que sirva de referencia a los TCD. Dicha elección se realiza en función de las conductividades térmicas de éste frente a los principales gases involucrados en la reacción, buscando aquel que logre la mayor diferenciación posible entre especies gaseosas.

La Tabla M.1 muestra las conductividades térmicas de los gases utilizados a lo largo del proyecto.

**Tabla M.1.** Conductividad Térmica de ciertos gases

Gas	Conductividad Térmica (kJ/(m·h·°C)) a 0 °C
H <sub>2</sub>	0,62282
He	0,50606
CH <sub>4</sub>	0,10834
O <sub>2</sub>	0,08772
N <sub>2</sub>	0,08727
CO	0,08126
Ar	0,06109
CO <sub>2</sub>	0,05161

No sería correcto elegir un gas de arrastre que tomase parte en la reacción por muy buenas condiciones que aportase, ya que se perdería parte de información al no poder detectarlo y con el consiguiente nivel de incertidumbre que ello ocasionaría. Se trata por tanto de escoger un “gas de arrastre” que tenga una conductividad térmica lo más diferenciada posible respecto del resto de las especies que van a ser analizadas.

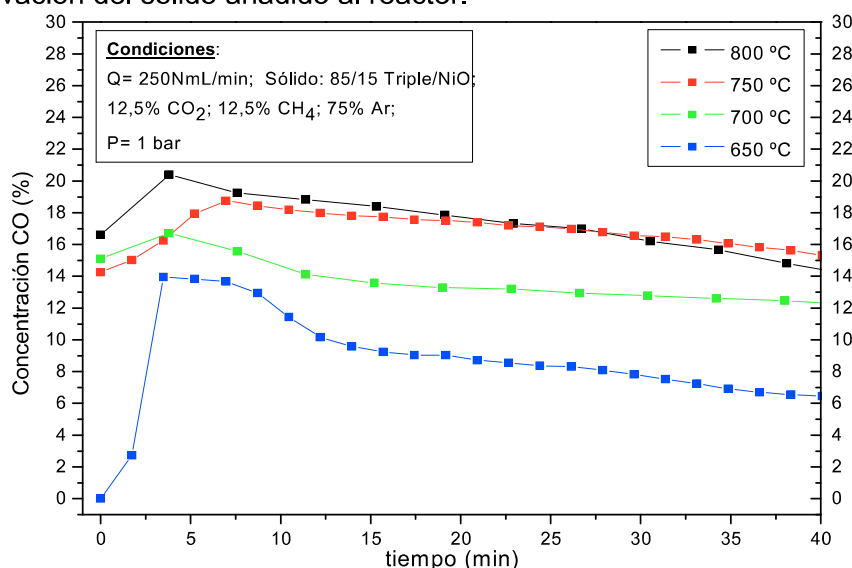
Observando la Tabla M.1, se desprende que para el análisis de especies como el metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono, el ideal sería el helio, puesto que se diferencia de ellos en al menos medio orden de magnitud. No obstante, dado que la producción de H<sub>2</sub> es el objetivo principal de este proyecto, utilizar helio como gas de arrastre supondría una pérdida de sensibilidad en la medición del hidrógeno producido. Por dicha razón, se escogió el argón como el gas adecuado, puesto que presenta una muy alta diferencia de conductividad respecto al hidrógeno. Por el contrario, la sensibilidad respecto a CO<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub> se ve claramente perjudicada.



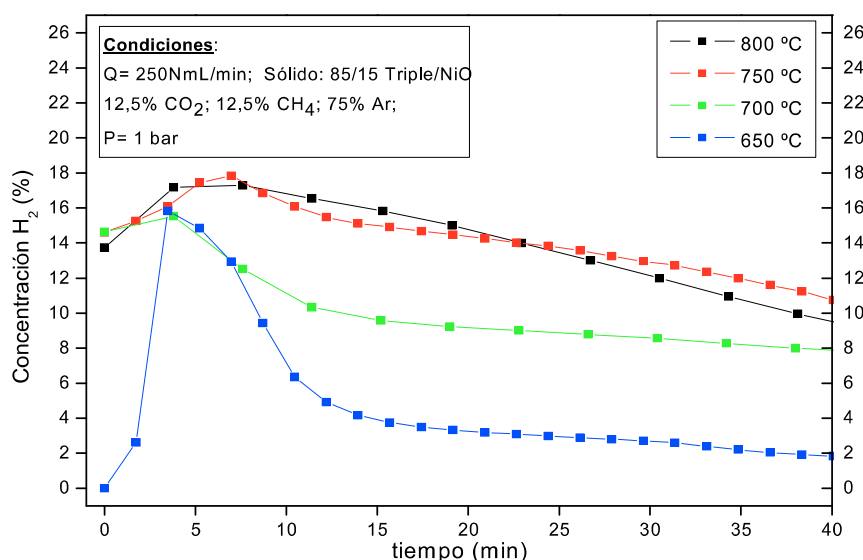
## Anexo N. Comportamiento de la presión parcial de CO e H<sub>2</sub> en función de la temperatura

En el apartado de resultados donde se mostraba el comportamiento de la reacción de reformado seco en función de la temperatura, se tenían las figuras más representativas para comprender el papel de dicho parámetro en la reacción. Como complementariedad de éstos, la variación en las presiones parciales por parte del monóxido de carbono y el hidrógeno se veían representadas por el ratio CO/H<sub>2</sub>, pero no directamente.

En las figuras N.1 y N.2 se puede observar la misma tendencia, donde se tiene un repunte de la presión parcial de ambos en el segundo pinchazo que realiza el cromatógrafo, como consecuencia de que en la primera muestra tomada todavía se está produciendo el Ni metal que es el que cataliza la reacción de reformado seco, lo que conlleva a que en esos primeros instantes de reacción se encuentre relativamente impedida. Posteriormente se alcanza el máximo citado para proceder paulatinamente a la desactivación del sólido añadido al reactor.



**Figura N.1.** Efecto de la temperatura de operación sobre la concentración de CO.



**Figura N.2.** Efecto de la temperatura de operación sobre la concentración de H<sub>2</sub>.

